

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(CHIMIE GÉNÉRALE)

PAR

Paul ABELMANN

1^{re} THÈSE. — ACTION DES COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES MIXTES
SUR L'ALDÉHYDE TIGLIQUE ET L'ALDOL ÉTHYL-PROPYLIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Mars 1910, devant la Commission d'examen :

MM. BARBIER . . .	Président.
COUTURIER . . .	} Examinateurs.
LOCQUIN . . .	

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1910

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(CHIMIE GÉNÉRALE)

PAR

Paul ABELMANN

1^{re} THÈSE — ACTION DES COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES MIXTES
SUR L'ALDÉHYDE TIGLIQUE ET L'ALDOL ÉTHYL-PROPYLIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Mars 1910, devant la Commission d'examen ;



MM. BARBIER . . . *Président.*
COUTURIER . . . } *Examineurs.*
LOCQUIN . . . }

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1910

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, *, I. ☉.

Correspondant de l'Institut.

Assesseur

M. VIGNON, *, I. ☉.

Professeur honoraire

M. LAFON, *, I. ☉.

Professeurs

MM. ANDRÉ, O. *, I. ☉ *Astronomie physique.*

Correspondant de l'Institut et du Bureau des Longitudes.

BARBIER, O. *, I. ☉ *Chimie générale.*

GOUY, *, I. ☉ *Physique.*

Correspondant de l'Institut.

GÉRARD, *, I. ☉, ☿ *Botanique.*

DUBOIS, *, I. ☉ *Physiologie générale et comparée.*

DEPÉRET, *, I. ☉ *Géologie.*

Correspondant de l'Institut.

KOEHLER, *, I. ☉ *Zoologie.*

OFFRET, I. ☉ *Minéralogie théorique et appliquée.*

VIGNON, *, I. ☉ *Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.*

FLAMME, I. ☉ *Mathématiques appliquées.*

VESSIOT, I. ☉ *Mathématiques pures.*

LE VAVASSEUR, I. ☉ *Calcul différentiel et intégral.*

Professeurs adjoints

MM. VAUTIER, I. ☉ *Physique.*

RIGOLLOT, I. ☉ *Physique industrielle.*

COUTURIER, I. ☉ *Chimie appliquée.*

Professeur adjoint honoraire

M. AUTONNE, *, I. ☿, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées,
à Châteauroux.

Chargés de cours et Maîtres de conférences

MM. RICHE, I. ☉ *Géologie.*

COUVREUR, I. ☉ *Physiologie.*

RAY, I. ☉ *Botanique.*

BÉNARD, A. ☉ *Physique.*

VANEY, I. ☉ *Zoologie.*

LOCQUIN *Chimie générale.*

MERLIN, A. ☉ *Astronomie.*

MEUNIER A. ☉ *Technologie des industries chimiques.*

CONTE, A. ☉ *Zoologie appliquée et Zootechnie.*

BEAUVÉRIE, A. ☉ *Botanique agricole.*

ROMAN, I. ☉ *Géologie et minéralogie agricoles.*

CHIFFLOT, I. ☉ *Géographie botanique.*

WIERNSBERGER, A. ☉ *Mathématiques générales.*

MAYET, I. ☉ *Anthropologie.*

Secrétaire

M. BAYLE, I. ☉

A MES CHERS PARENTS

Témoignage d'affection et de gratitude.

A M. LE PROFESSEUR PH. BARBIER

Professeur de Chimie générale à la Faculté des Sciences de Lyon.

Hommage de profonde reconnaissance.

A M. LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

Chargé du cours de Chimie organique à la Faculté des Sciences de Nancy.

Hommage de profonde reconnaissance.

ACTION
DES
COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES MIXTES
SUR
L'ALDÉHYDE TIGLIQUE
ET
L'ALDOL ÉTHYL-PROPYLIQUE

INTRODUCTION

En 1898, M. Ph. Barbier, après avoir constaté l'impossibilité de faire réagir les chlorures, bromures et iodures alcooliques saturés sur les aldéhydes, les cétones et les éthers-sels par la méthode imaginée par Saytzeff, apporta à cette méthode une modification capitale, en substituant le magnésium au zinc.

Il fit ainsi la synthèse du diméthylhepténol¹ à partir de la méthylhepténone naturelle, celle du diméthylphénylcarbinol, et du méthylstyrolène qui en dérive par déshydratation. Il prépara également les alcools secondaires méthylés et éthylés du citral et du citronellal.

¹ *C. R.*, t. CXXVIII, p. 110 (1899).

Poursuivant des recherches dans une direction toute différente. M. Barbier ne continua pas cette étude, et il conseilla à son collaborateur et ami, M. Grignard « de rechercher dans quelle mesure cette réaction « pouvait être généralisée, d'étudier, en un mot, « quels avantages pouvait présenter la substitution du « magnésium au zinc¹ ».

Cette étude conduisit M. Grignard au remarquable travail que tout le monde connaît. C'est donc aux travaux et aux recherches de MM. Barbier et Grignard que nous devons la découverte de cette méthode, l'une des plus puissantes parmi celles qu'utilise la synthèse organique. Aussi, dans la suite de ce travail, la désignerons-nous sous le nom de « Réaction Barbier-Grignard ».

Au cours de ses recherches, M. Grignard fut amené à séparer les phases de la réaction. Il constata qu'en présence des éthers halogènes, le magnésium fournit des combinaisons particulières suivant l'équation générale : $RX + Mg = R Mg X$ (R représentant le radical organique, X l'halogène²).

Ces combinaisons organomagnésiennes extrêmement plastiques se prêtent à une foule de réactions, car elles réagissent sur presque tous les groupements fonctionnels. Aussi, ont-elles servi de point de départ à un grand nombre de travaux importants (actuellement, 500 mémoires environ ont été publiés sur des applications des composés organomagnésiens). Parmi

¹ Grignard, thèse de doctorat, Lyon, 1901, Introduction.

² Grignard, *Ibidem* et *C. R.*, t. CXXX, p. 1322.

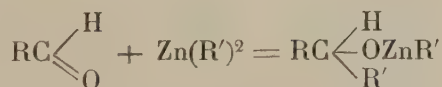
ces applications, les plus nombreuses ont été les synthèses d'alcools par action des organomagnésiens sur les aldéhydes, les cétones, les éthers-sels et les chlorures d'acides.

Nous nous sommes proposé d'utiliser cette méthode pour la synthèse d'alcools secondaires incomplets en l'appliquant à l'aldéhyde tiglique, et pour la synthèse de glycols au moyen de l'aldol éthyl-propylique ; mais avant d'exposer nos recherches, nous allons passer en revue tous les travaux antérieurs réalisés dans le même ordre d'idées.

Les alcools éthyléniques sont encore peu nombreux et ce n'est que par la découverte des combinaisons organomagnésiennes que nous possédons une méthode vraiment générale pour les préparer.

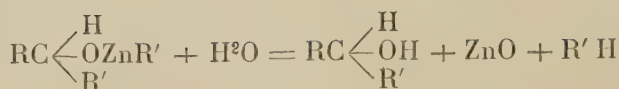
Jusque-là, on les obtenait principalement soit par réduction des cétones ou des aldéhydes incomplètes $C^n H^{2n-2}O$, soit par saponification des dérivés halogénés correspondants, méthodes qui ne sont applicables que dans un nombre très limité de cas, et surtout par la méthode de Wagner ¹, la plus pratique autrefois pour la synthèse des alcools secondaires.

Cette méthode consiste dans l'action des combinaisons organozinciques sur les aldéhydes et ressemble beaucoup, théoriquement, à celle de MM. Barbier et Grignard. On a, en effet, avec les composés organiques du zinc :

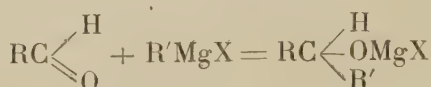


¹ *Lieb. Ann. Ch.*, t. CLXXXI, p. 261, et *Ber. d. Ch. Ges.*, t. XVII, R. p. 314.

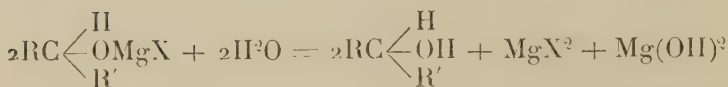
puis :



et avec les composés organo-magnésiens :



et :



Dans les deux cas, il y a donc d'abord formation d'un complexe organo-métallique que l'eau détruit en mettant en liberté l'alcool secondaire ; mais tandis que les derniers donnent comme rendement théorique une molécule par molécule d'éther halogéné initial, le rendement ne peut être, pour les organo-zinciques, que de 1/2 molécule, parce que ces composés étant symétriques, un seul des radicaux hydrocarbonés est utilisé pour la formation de l'alcool, tandis que l'autre, sous l'influence de l'eau, se sépare et forme un hydrocarbure R'H.

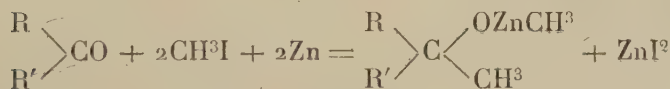
Une autre série d'avantages de la méthode de MM. Barbier-Grignard sur la méthode de Wagner, avantages de très grande valeur au point de vue pratique, consiste dans la grande variété des composés organomagnésiens, dans la facilité avec laquelle ils se préparent et peuvent se manipuler sans danger d'inflammation. Enfin les composés organozinciques donnent à partir du zinc-propyle des phénomènes secondaires, dont le principal est la réduction de l'al-

déhyde employée en son alcool correspondant¹. Il n'en est pas de même, en général, avec les composés organomagnésiens; toutefois, quelques observations de ce genre ont été faites dans des cas particuliers et nous en trouverons précisément un exemple dans le présent travail.

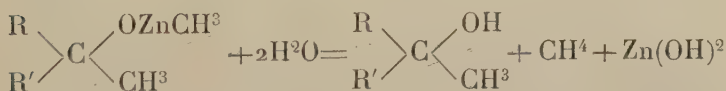
La méthode de Wagner a pu être simplifiée dans le cas particulier où l'éther halogéné initial est l'iodure d'allyle. On peut, dans ce cas, éviter la préparation préalable du composé organozincique. Il suffit de mettre en présence l'aldéhyde ou la cétone, l'iodure d'allyle et le zinc métallique.

Ce perfectionnement a été réalisé par Saytzeff pour les cétones et l'éther formique, et à peu près simultanément par Wagner et par Fournier pour les aldéhydes.

Dans le cas des cétones, la réaction a lieu en vertu des équations suivantes :

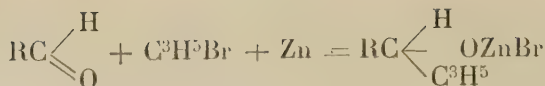


puis :

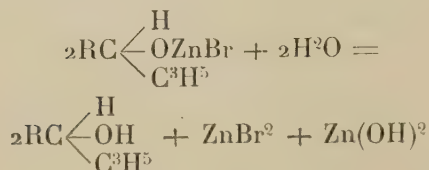


Dans le cas des aldéhydes, les faits s'expriment par les formules que voici :

¹ *Berichte*, t. XVII, Ref., p. 314.



et



L'interprétation théorique est alors la même que pour les composés organomagnésiens.

Ce n'est que tout dernièrement que la préparation des composés organozinciques par l'action de l'éther halogéné sur le zinc en présence d'éther anhydre, qui avait déjà été entrevue par Frankland¹ et par Wanklyn², a été réalisée par M. Blaise, qui a obtenu ainsi des composés mixtes analogues aux organomagnésiens, et applicables à des synthèses du même ordre.

Je vais donner maintenant un aperçu des travaux entrepris jusqu'ici sur l'action des combinaisons organomagnésiennes, sur les aldéhydes non saturées.

M. Grignard³ a fait l'étude du mode d'action des organomagnésiens sur l'aldéhyde crotonique, la méthyl-éthylacroléine, le citronellal et le lémonal. Il obtient ainsi des alcools secondaires, sauf dans le dernier cas, où il s'est trouvé en présence d'un hydrocarbure résultant de la déshydratation de l'alcool cherché.

Klages⁴ exposa l'action du méthyl- et de l'éthyl-

¹ *Philos. Transactions*, p. 412 (1859).

² *J. of the chem. Society*, p. 125 (1861).

³ Thèse de doctorat, Lyon, 1901.

⁴ *Berichte*, 35, III, p. 2650 (1902) et *Berichte*, 39, III, p. 2587 (1906).

de magnésium sur l'aldéhyde cinnamique. En collaboration avec Sautter¹, puis avec Klenk², il signale deux carbinols éthyléniques secondaires résultant de l'action du benzylbromure de magnésium sur le citronellal et sur l'acroléine.

Les Farbenfabriken d'Elberfeld³ ont fait réagir le citral sur divers organomagnésiens. Enfin Reif⁴, dans un plus récent travail, expose le résultat de ses recherches sur l'action de l'aldéhyde crotonique sur les composés organomagnésiens, étude commencée par M. Grignard.

Les recherches exposées dans ce mémoire comportent l'action des organomagnésiens sur l'aldéhyde tiglique, et sur l'aldol éthylpropylique.

Ce travail sera divisé en trois parties : dans la première j'exposerai les modes de préparation de mes matières premières ; la seconde partie sera elle-même divisée en deux chapitres : le premier traitera des alcools obtenus par l'action des organomagnésiens sur l'aldéhyde tiglique, ainsi que quelques dérivés desdits alcools, en particulier des glycérines qui en sont les produits d'oxydation et d'hydratation. Le second chapitre sera consacré aux carbures diéthyléniques qui résultent de la déshydratation de ces alcools. Enfin, la troisième partie sera réservée à l'étude de quelques glycols obtenus par l'action de l'aldol éthyl-propylique sur divers organomagnésiens.

¹ *Berichte*, 39, II, p. 1938 (1906).

² *Berichte*, 39, III, p. 2552 (1906).

³ *Brevet all. D. R. P. N.*, 155, 120 der Farbenfabriken, vorm. Bayer et C^{ie}.

⁴ Thèse de Lyon, 1907, et *Berichte*, 41, p. 2739 (1908).

Ces recherches ont été commencées au laboratoire de chimie de la Faculté des Sciences de Besançon, et terminées au laboratoire de chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon.

Qu'il me soit permis, avant d'aborder ce travail, d'exprimer à M. le professeur Barbier mes remerciements les plus respectueux pour l'hospitalité qu'il a bien voulu m'accorder dans son laboratoire de recherches, et pour l'intérêt sympathique qu'il a porté à mon travail.

Je suis heureux d'adresser à M. le professeur Grignard l'expression de ma plus vive reconnaissance pour l'intérêt et les excellents conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer durant mes recherches, avec une complaisance parfaite.

Je tiens également à remercier M. le professeur Boutroux, ainsi que M. Guyot, chargé de cours, pour l'accueil bienveillant que j'ai trouvé à la Faculté des Sciences de Besançon.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Préparation du Propanal. — Avant de m'occuper de la préparation de l'aldéhyde tiglique et de l'aldol étylpropylique, je parlerai de celle de l'aldéhyde propionique dont j'ai employé une quantité considérable et que, en raison de son prix élevé, j'ai dû préparer moi-même.

J'ai employé, dans ce but, la méthode d'oxydation de MM. Lieben et Zeisel¹, en remplaçant toutefois le bichromate de potasse par celui de soude, que j'ai trouvé préférable à cause de sa plus grande solubilité. Je me suis servi avantageusement, pour cette préparation, du dispositif suivant :

Un ballon d'environ 3 litres, placé sur un bain-marie, est relié d'une part, par un tube à robinet, à un flacon d'un litre de capacité environ, disposé au-dessus du ballon, et destiné à recevoir le mélange oxydant ; d'autre part il est surmonté d'une colonne à perles d'environ 40 centimètres de hauteur, qui sert à rame-

¹ *Monatshefte f. Chemie*, t. IV, p. 14 (1883).

ner dans le ballon à réaction l'alcool entraîné. Cette colonne communique avec un assez long serpentín en métal, refroidi par de l'eau glacée. Le ballon dans lequel on reçoit le liquide distillé est également refroidi par de la glace.

L'oxydation se fait de la manière suivante :

On place 200 grammes d'alcool propylique dans le ballon, et on chauffe le bain-marie jusqu'à ce que l'alcool commence à bouillir. A ce moment, on introduit la liqueur oxydante, contenant sous un volume d'un litre la quantité de bichromate de sodium et d'acide sulfurique nécessaire pour oxyder la moitié de l'alcool employé. L'introduction se fait en mince filet, une vive réaction ne tarde pas à se manifester et se poursuit d'elle-même sans qu'on ait besoin de continuer à chauffer. On règle la distillation uniquement par le débit de l'oxydant, de façon qu'elle ne dépasse pas 80 à 90 gouttes par minute. Dès que l'addition du mélange chromique est terminée, on chauffe le bain-marie jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien. On réunit ensuite un certain nombre de distillations et on fractionne le mélange au moyen d'une colonne puissante (Lebel, Vigreux, etc.). On recueille ce qui passe entre 45 et 60° ; c'est presque intégralement de l'aldéhyde propionique qu'on dessèche sur un peu de sulfate de soude anhydre et rectifie ensuite ; on obtient ainsi le propanal pur. Les rendements sont (sans prendre en considération l'alcool non entré en réaction et qui peut être récupéré) de 31 à 34 grammes de propanal pour 100 grammes d'alcool pur ; ils ne dépassent pas 27 à 28 grammes, quand on se sert de l'alcool pro-

pylique ordinaire du commerce¹. En employant l'alcool commercial, on sépare quelquefois une fraction bouillant au-dessous de 45°; ceci provient de ce que cet alcool contient un peu d'alcool éthylique, la partie inférieure n'est alors qu'un mélange d'éthanal et de propanal. Dans le ballon à distiller il reste toujours un abondant résidu, bouillant au-dessus de 60° et formé d'alcool aqueux.

Les eaux-mères de l'oxydation sont chauffées à feu nu et il passe avec de l'eau encore de l'alcool propylique, quelque peu d'acide propionique et de propionate de propyle. On fait digérer le distillat avec du carbonate de baryum ou de calcium et on le sature de carbonate de potasse. La couche surnageante constituée par l'alcool propylique est séparée et réunie au résidu de la distillation du propanal. Cet alcool aqueux est mis ensuite sur du carbonate de potasse, concentré par distillation, remis plusieurs fois sur du carbonate de potasse et finalement redistillé. En tenant compte de l'alcool ainsi récupéré, le rendement en aldéhyde s'élève de 60 à 65 grammes pour 100 grammes d'alcool employé; il dépasse donc un peu celui de Lieben et Zeisel (50 à 60 pour 100) et n'atteint pas tout à fait celui de Hoppe² qui indique 70 pour 100.

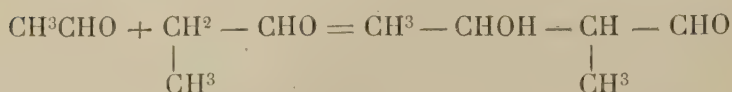
En pratique, ce traitement est long et inutile quand

¹ Les rendements correspondent donc pour l'alcool propylique pur à ceux obtenus par Marchionneschi (*Gazz. Chim. ital.*, t. XXXVII, (2), p. 201-204), ils sont un peu inférieurs à ceux donnés par cet auteur quand on part de l'alcool ordinaire, bien que je me sois servi d'alcool de la même provenance (Kahlbaum à Berlin), mais mon dispositif est plus commode que le sien.

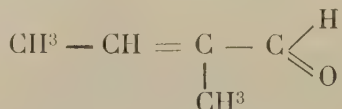
² *Monatshefte f. Chem.*, IX, p. 637 (1888).

on veut se servir de l'alcool pour une opération identique ; j'ai donc remis en oxydation dans la plupart des cas l'alcool hydraté, après l'avoir débarrassé de la majeure partie de son eau au moyen du carbonate de potasse.

Préparation de l'aldéhyde tiglique. — Par condensation de l'éthanal et du propanal en poids équimoléculaires, il y a d'abord aldolisation donnant le méthyle-3 butanolal-2-4, d'après l'équation :



Celui-ci, par soustraction d'une molécule d'eau, conduit à l'aldéhyde incomplète correspondant ou aldéhyde tiglique (méthyl-2 buténal-2-4).



Dans le procédé de Lieben et Zeisel, d'après lequel j'ai préparé en grande partie l'aldéhyde tiglique, cette déshydratation s'effectue en même temps que la condensation aldolique et l'on n'obtient que l'aldéhyde tiglique¹.

J'indiquerai d'abord comment j'ai conduit l'opération d'après la méthode de ces auteurs et je décrirai ensuite mes recherches personnelles.

Dans un autoclave, on mélange 250 centimètres cubes de propanal, 195 centimètres cubes d'éthanal et

¹ *Monatshefte f. Chem.*, VII, p. 54 (1886).

445 centimètres cubes d'une solution aqueuse à 28 pour 100 d'acétate de sodium fondu ; on chauffe alors au bain d'huile à 120° pendant environ trente heures. Il se produit une notable contraction du volume et la couche aqueuse augmente, tandis que la couche huileuse surnageante diminue en prenant une teinte jaunâtre. Le contenu de l'autoclave est transvasé dans un ballon de 2 litres environ et on le soumet à l'entraînement par la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il ne passe plus de gouttes huileuses. L'aldéhyde tiglique brute ainsi obtenue, assez impure du reste, est séparée de l'eau et desséchée sur le sulfate de soude anhydre, après quoi on la rectifie dans un courant d'acide carbonique¹ et à la colonne. Une seconde rectification suffit en général pour donner l'aldéhyde pure.

Une telle opération fournit en général 90 à 95 grammes d'aldéhyde pris entre dix degrés, soit 32 pour 100 environ de la théorie ; MM. Lieben et Zeisel indiquent un rendement de 105 grammes pris entre 115 et 120°, pour 360 grammes du mélange, c'est-à-dire 35 pour 100. Je n'ai jamais pu atteindre ce chiffre, ce qui peut aussi fort bien tenir à ce que ces auteurs ont opéré en tubes scellés, par conséquent sur des quantités relativement faibles ; un tel procédé était naturellement impraticable pour moi, en raison des quantités considérables d'aldéhyde dont j'avais besoin pour mes recherches.

¹ Cette précaution, prise par MM. Lieben et Zeisel, n'est pas absolument nécessaire comme mes expériences me l'ont démontré, l'oxydation produite par le contact de l'air pendant la distillation est peu notable.

Comme dans le procédé de Lieben et Zeisel il y a toujours formation accessoire d'aldéhyde crotonique¹ (que j'ai caractérisée par son point d'ébullition et sa semi-carbazone fusible à 205° [non corr.]) dont le point d'ébullition 105° est assez rapproché de celui de l'aldéhyde tiglique 117°, il a fallu pour l'éliminer une rectification très soignée, et je n'ai pu prendre pour mes réactions l'aldéhyde tiglique qu'entre 115 et 120°, ce qui entraînait naturellement une perte assez notable de bon produit et abaissait sensiblement le rendement final.

Préparation de l'aldol tiglique. — Les recherches que j'ai entreprises, en collaboration avec M. Grignard, dans le but de trouver une nouvelle méthode de préparation de l'aldéhyde tiglique, nous ont conduits à un nouveau procédé permettant de réaliser la condensation aldolique de l'éthanal et du propanal, d'une manière rapide et simple, n'exigeant aucun outillage spécial.

Ce procédé, employé déjà antérieurement par MM. Grignard et Reif², nous a également permis d'obtenir le dipropanal dans de très bonnes conditions.

Il consiste à opérer la condensation des aldéhydes au sein d'éther sous l'action d'un agent approprié en solution dans une faible quantité d'eau.

De cette façon, la liqueur condensante dissout une faible quantité d'aldéhydes, les transforme en aldol et

¹ Cette formation d'aldéhyde crotonique n'a pas été signalée par les auteurs.

² *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 114 (1907).

ce dernier, en présence d'une grande quantité d'éther, s'y diffuse rapidement et échappe ainsi à l'action résinifiante de l'agent de condensation. L'eau s'empare alors d'une nouvelle quantité d'aldéhydes, le même phénomène recommence et la réaction devient, par ce mécanisme, progressivement totale.

Après avoir examiné les différents agents de condensation à diverses concentrations, nous avons donné la préférence à la potasse caustique en solution aqueuse à 10 pour 100.

La réaction doit être assez brutale; quand on prend un agent trop peu énergique ou une solution trop diluée, on s'expose à ce que son action ne se produise au début que sur l'éthanal seul en donnant l'aldol éthylique en quantité appréciable, ce qui n'arrive pas quand la réaction est menée d'une manière convenable comme nos nombreux essais nous l'ont démontré.

Voici comment doit se conduire l'opération :

Dans un ballon de 2 litres, surmonté d'un réfrigérant ascendant et qui porte un thermomètre plongeant dans le liquide, on introduit 400 à 450 grammes d'éther ordinaire, puis 120 grammes d'éthanal, et 100 grammes de propanal. Ce grand excès d'éthanal est nécessaire pour parer aux grandes pertes par volatilité qui, malgré toutes les précautions, sont inévitables et s'élèvent approximativement au tiers de son poids.

Dans ce mélange refroidi à 0°, on introduit par l'orifice supérieur du réfrigérant 10 à 15 centimètres cubes d'une solution froide de potasse à 10 pour 100, et on agite sans interruption et très énergiquement,

La température s'élève rapidement et il faut éviter qu'elle dépasse 10 à 12°. Pour cela, aussitôt que le thermomètre marque 10°, on plonge le ballon, en continuant à agiter, dans une terrine d'eau glacée, jusqu'à ce que le liquide ne soit plus qu'à 5 ou 6°. On procède alors à une nouvelle addition de potasse, et on continue de la même manière jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de l'agent de condensation ne provoque plus, malgré l'agitation, aucune élévation de température. 60 à 80 centimètres cubes de la solution condensante sont en général suffisants pour effectuer l'aldolisation, qui dure environ quarante minutes. On sépare la faible couche aqueuse et on l'agite deux fois avec son volume d'éther. Les solutions éthérées sont ensuite lavées, d'abord avec un peu d'eau acidulée par l'acide acétique, puis avec une petite quantité d'une solution saturée de bicarbonate de sodium : *il importe que la solution éthérée soit tout à fait neutre*. On décante, sèche sur le sulfate de soude anhydre, puis chasse le dissolvant au bain-marie avec une colonne rectificatrice. Le résidu est transvasé dans un petit ballon, qu'on surmonte d'une colonne à vide de Vigreux, de 25 centimètres de hauteur environ, et on fractionne sous pression réduite. On sépare, sous 90 à 100 millimètres, une portion inférieure, peu importante quand l'opération a été bien conduite, formée par un peu d'aldéhyde tiglique et des traces de propanal. Le résidu du ballon n'est alors constitué que par l'aldol étyl-propionique, ce qui donne un rendement de 75 à 80 pour 100. Mais, quand on continue à distiller cet aldol sous un bon vide, le rendement tombe à environ 55 pour 100, cette perte

considérable ne peut s'expliquer qu'en admettant l'hypothèse d'un dédoublement partiel de l'aldol en ses constituants, qui sont naturellement entraînés dans la trompe.

L'aldol éthyl-propionique, ainsi préparé, bout nettement à 74-76°, sous 12 millimètres de pression.

Schmalzhofer qui a préparé antérieurement cet aldol en agitant à la machine, pendant six jours et en vase clos, le mélange des aldéhydes en présence de bicarbonate de potasse¹, indique comme point d'ébullition 92° sous 20 millimètres. Ce fait m'a conduit à vérifier le point d'ébullition de l'acétaldol préparé d'après le procédé que j'ai indiqué pour l'éthylpropylaldol et je l'ai trouvé notablement inférieur à celui mentionné dans la littérature chimique. Il est de 66-67° sous 10 millimètres, alors que Claisen² donne 83° sous 20 millimètres, et Kohn³ 77° sous 16 millimètres. De plus, et ceci à titre de document comparatif, le dipropanal préparé selon notre méthode bout à 84-86°, sous 11 millimètres.

Ces différences tiennent vraisemblablement à ce que, par notre procédé, le corps cherché est exempt de produits supérieurs, qui se forment sans doute dans les autres méthodes.

Le rendement que nous obtenons en aldol est un peu inférieur à celui de Schmalzhofer; cet auteur indique 57 à 60 pour 100, après *plusieurs* rectifications, alors que nous n'avons obtenu que 55 pour 100, après *une*

¹ *Monatshefte f. Ch.*, t. XXI, p. 671 (1900).

² *Lieb. Ann.*, t. CCCVI, p. 323.

³ *Monatshefte f. Ch.*, t. XXI, p. 80 (1900).

seule distillation à la colonne. Le résultat de Schmalzhofer ne s'accorde nullement avec les observations répétées que j'ai faites à la distillation de ce corps. Du reste, dans son mémoire, Schmalzhofer écrit que 80 pour 100 du produit résultant de la réaction passent à la distillation exactement à 92° sous 20 millimètres; ceci correspondrait à un rendement de 80 pour 100, que nous obtenons également, mais en produit brut; puis cet auteur indique un rendement final de 57 pour 100; cette différence considérable (soit 20 pour 100) ne peut s'expliquer par les pertes, lors des distillations successives, elle est sans doute due au dédoublement partiel de l'aldol éthylpropylique en ses composants, comme nous l'avons montré plus haut.

Après *une seule* distillation nous avons pu constater, par de nombreuses expériences, une perte à peu près identique à celle de Schmalzhofer.

D'ailleurs, les observations que nous avons faites pour cet aldol, sont encore, sur d'autres points, en contradiction avec celles de Schmalzhofer, mais nous y reviendrons plus loin.

Notre aldol, soumis à l'analyse, nous a donné les résultats suivants :

Matière employée.	0 gr. 3855
Acide carbonique	0 gr. 8274
Eau	0 gr. 3325

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^5H^{10}O^2$
C.	58,53	58,82
H	9,57	9,80

Nous avons, en outre, déterminé les constantes suivantes :

$$d_{14}^4 = 1,007 \quad n_D^{14} = 1,43921$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 26,66 ; \text{ Calculé. } \quad R_m = 26,82$$

Ces déterminations offrent quelques difficultés et doivent se faire aussitôt après la distillation, alors que l'aldol se trouve encore dans un état de fluidité parfaite, car la polymérisation commence souvent de très bonne heure. Quelquefois même, quand on distille une quantité considérable de ce corps, elle se manifeste déjà dans le flacon récepteur par un épaissement plus ou moins avancé, et une contraction visible du volume.

Kohn¹, dans une étude sur les poids moléculaires des aldols, a montré que cette polymérisation consiste dans une *duplication de la molécule*, se produisant plus ou moins rapidement chez les différents aldols, et qui met parfois des semaines pour être complète, comme c'est le cas, par exemple, pour l'aldol ordinaire.

Nous avons préparé l'oxime de l'aldol étylpropylique par le procédé habituel, en chauffant au bain-marie l'aldol dissous dans l'alcool, avec la quantité calculée de chlorhydrate d'hydroxylamine, et le poids correspondant de carbonate de sodium en solution aqueuse. On évapore ensuite l'alcool et on reprend par l'éther. L'oxime ainsi obtenue passe intégralement et *sans perte d'eau* au point fixe de 122-123°, sous 10 milli-

¹ *Monatshefte f. Ch.*, p. 80 (1900).

mètres de pression et *ne fixe pas de brome*. C'est un liquide épais, d'une coloration jaune verdâtre. Son dosage d'azote nous a donné pour 0,2431 grammes de matière, 25,8 centimètres cubes d'azote, sous 756 millimètres de pression et à une température de 20° C. d'où :

	Trouvé	Calculé pour C ⁵ H ¹¹ O ² N
N.	12,01	11,96

En contradiction avec nous, Schmalzhofer décrit un produit qui se déshydrate à la distillation, même dans un très bon vide et qui fixe une quantité considérable de brome ; en outre, le point d'ébullition donné par cet auteur (105-110 sous 6 mm.) est sensiblement plus bas que le nôtre.

Des essais entrepris pour préparer la semi-carbazone de l'aldol éthylpropylique n'ont pas réussi : à froid, la réaction n'a pas lieu, et quand on chauffe au bain-marie, l'aldol perd de l'eau et on n'obtient que la semi-carbazone de l'aldéhyde tiglique.

La déshydratation de l'aldol ne nous a pas donné d'aussi bons résultats que la condensation et, malgré une très longue série de tentatives, nous ne sommes pas arrivés à résoudre cette question d'une manière satisfaisante.

Toutefois, j'ai réussi à atteindre comme rendement en aldéhyde tiglique jusqu'à 45 pour 100 de la théorie par rapport au propanal. Le procédé sera décrit tout à l'heure. Je vais indiquer d'abord, parmi les plus importantes, les autres tentatives de déshydratation que j'ai faites.

1° *Distillation de l'aldol à la pression ordinaire.*

Portion inférieure assez considérable, contenant surtout du propanal et une trace d'aldéhyde crotonique, beaucoup de résines ; le rendement en aldéhyde tiglique ne dépasse pas la moitié du poids de l'aldol soumis à la distillation.

J'ai répété également l'expérience de Schmalzhofer, en chauffant l'aldol pendant plusieurs heures à l'ébullition et au réfrigérant à reflux : le rendement en aldéhyde tiglique était sensiblement le même que dans le précédent essai ; la quantité d'aldéhyde crotonique avait augmenté et il s'était formé également un peu de méthyléthylacroléine, moins de produits résineux. Encore ici, nos observations diffèrent sensiblement de celles de Schmalzhofer.

2° *Distillation dans un mauvais vide (100 mm.) en présence d'une et de quelques gouttes d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique :*

Propanal, portion considérable d'aldéhyde crotonique qui augmente avec la quantité d'acide ; méthyléthylacroléine ; peu d'aldéhyde tiglique, et produits résineux.

3° *Chauffage de l'aldol pendant dix à quatorze heures avec de l'acétate de sodium fondu et sec au bain-marie et réfrigérant ascendant dans un courant d'acide carbonique :*

Dédoublement visible, dégagement constant de gaz donnant la réaction aldéhydique pendant toute la

durée de l'opération. Rendement insignifiant en aldéhyde tiglique.

4° *Action de l'acide sulfurique à 65 pour 100 à froid :*

Ne produit aucun effet sur l'aldol.

5° *Action de l'acide sulfurique concentré à froid :*

Résinifie la plus grande partie de l'aldol.

6° *Action de l'acide sulfurique de 1 à 5 pour 100 à chaud :*

L'aldol est dissous dans dix fois son poids d'une solution d'acide sulfurique de 1 à 5 pour 100, puis soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau : au début, dégagement gazeux d'aldéhyde ; le produit entraîné donne à la distillation une fraction notable passant au-dessous de 110° constituée par du propanal et de l'aldéhyde crotonique, qui s'est formée sans doute à la suite du dédoublement suivi de la condensation de l'éthanal sur lui-même ; et une fraction beaucoup moins importante bouillant au-dessus de 125°, contenant un peu de méthyléthylacroléine, point ou très peu de résines. Le rendement en aldéhyde tiglique pris dans un intervalle de 8 degrés environ équivaut à peu près à la moitié du poids d'aldol mis en œuvre ; mais ce produit contient des traces d'aldéhyde crotonique et de méthyléthylacroléine et, pour éliminer complètement ces composés, on est forcé de faire des fractions intermédiaires assez considérables et de ne prendre comme bon produit que ce qui passe entre 3 ou 4° ; il en

résulte naturellement de très grandes pertes d'aldéhyde tiglique et le rendement final n'atteint plus celui de Lieben et Zeisel.

7° *Action de l'acide phosphorique de 5 à 30 pour 100 à chaud :*

Même traitement que pour l'acide sulfurique; dédoublement plus avancé, rendement en aldéhyde tiglique moins bon que dans ce dernier cas.

8° *Action de l'acide tartrique et de l'acide oxalique en solutions saturées et à chaud :*

Mêmes observations que pour les essais précédents; résinification plus conséquente, rendement inférieur.

J'arrive maintenant à toute une série d'essais qui nous ont donné de meilleurs rendements et qui consistent à soumettre l'aldol en solution éthérée à l'action des alcalis.

9° *Action de la potasse ou de la soude caustique sur l'aldol éthyl-propylique :*

L'observation faite déjà antérieurement par d'autres chimistes que dans certaines condensations aldoliques le condensant peut, quand il y a élévation de température, jouer dans une certaine mesure le rôle d'un catalyseur déshydratant, nous a engagé à étudier si on ne pouvait pas, en augmentant convenablement la concentration de la solution alcaline qui a servi à effectuer l'aldolisation, et en laissant s'élever en même temps la température, passer dans de bonnes conditions et sans

formation abondante de polymères de l'aldol à l'aldéhyde incomplète et, en effet, nous avons été conduit à un procédé aussi rapide qu'élégant, basés sur les principes indiqués plus haut, mais qui a malheureusement le grand inconvénient d'être d'un maniement excessivement délicat pour cet aldol¹, parce que l'aldéhyde tiglique, trop sensible à l'action des alcalis, se résinifie très rapidement malgré sa dilution dans l'éther.

L'opération est extrêmement simple : lorsque l'aldolisation est terminée, on ajoute à la solution étherée 100 centimètres cubes d'éther puis 30 à 40 centimètres cubes d'une solution concentrée (50 à 75 pour 100) de potasse ou de soude. Si la température ne s'élève pas sensiblement, on plonge le ballon, en l'agitant vigoureusement, dans de l'eau tiède et on maintient le liquide pendant un certain temps, en agitant toujours, à la température de 26 à 30°. Mais il y a une très grande difficulté dans l'opération : il s'agit de s'arrêter au moment propice ; quand on dépasse le point critique (une coloration jaune prononcée en est un signe infailible), on n'obtient que peu d'aldéhyde tiglique mais par contre des polymères en abondance, et quand on ne va pas assez loin, la déshydratation ne se produit qu'en partie et on retrouve, à côté d'une quantité plus ou moins grande d'aldéhyde tiglique, de l'aldol mixte et un peu de polymères. Les rendements en aldéhyde tiglique, réalisés ainsi dans les cas les plus favorables,

¹ Il est de beaucoup moins délicat pour le dipropanal et permet la transformation de cet aldol d'une manière très satisfaisante en méthyléthylacroléine, comme nous l'avons démontré dans une publication antérieure.

s'élevaient à 40-45 pour 100 du poids de propanal initial.

Ce procédé de déshydratation de l'aldol éthyl-propylique a été soumis à des variantes ; ainsi, nous avons opéré à froid en agitant la solution éthérée pendant une heure et plus à la machine, en laissant la solution alcaline telle qu'elle avait servi à l'aldolisation ou après avoir augmenté préalablement la concentration, ou bien on chauffait simplement la solution sans modifier la concentration du catalyseur, ou encore on décantait, après l'aldolisation, la couche aqueuse, et on introduisait de la potasse ou de la soude caustique sèche en petits fragments. Beaucoup d'autres essais ont encore été effectués, mais le premier procédé s'est toujours montré supérieur aux autres.

La conclusion de toutes ces tentatives est que le procédé à l'alcali peut seul entrer en considération comme mode de préparation de l'aldéhyde tiglique, mais il est très délicat, exige une grande habitude et, même en possédant celle-ci, toutes les opérations ne réussissent pas. Aussi donnera-t-on, dans les cas où il ne s'agira que de préparer l'aldéhyde tiglique, la préférence à l'ancienne méthode de Lieben et Zeisel qui donne un rendement un peu inférieur au nôtre, qui est plus longue, mais qui marche toujours régulièrement et n'exige aucun tour de main. Un fait pourtant que je tiens à signaler ici, c'est que toutes ces déshydratations exécutées soit avec la soude, soit avec la potasse, ne m'ont jamais donné de l'aldéhyde crotonique, ni de la méthyléthylacroléine, contrairement à ce qui arrive avec le procédé de Lieben et Zeisel, ce qui semble

indiquer un état de pureté plus grand de l'aldéhyde tiglique obtenue par notre procédé.

En complétant quelque peu l'étude de Lieben et Zeisel sur cette aldéhyde, nous avons fait la détermination de sa réfraction moléculaire qui nous a donné les constantes suivantes :

$$d_0 = 0,886 \quad d_{18}^4 = 0,870 \quad n_D^{18} = 1,44956$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 25,93 ; \text{ Calculé. } \quad R_m = 24,907$$

Il présente donc une assez forte exaltation de la réfraction moléculaire, ce qui s'accorde parfaitement avec les observations de M. Brühl sur d'autres corps présentant l'enchaînement $C=C-C=O^1$.

Nous avons en outre préparé son oxime d'après le même procédé que pour l'aldol éthylpropylique : elle distille à 66-67° sous 10 millimètres et cristallise aussitôt : recristallisée dans l'éther, elle fond à 43°.

La semicarbazone de l'aldéhyde tiglique se fait facilement à froid selon la méthode connue. Après recristallisation dans l'alcool, son point de fusion est de 225° (non corr.).

¹ *Berichte*, p. 900 (1907).

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DE L'ALDÉHYDE TIGLIQUE SUR LES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS

CHAPITRE PREMIER

SUR QUELQUES ALCOOLS SECONDAIRES A LIAISONS ÉTHYLÉNIQUES

Préparation générale des alcools. — Le mode opératoire, d'après lequel j'ai préparé les alcools dont il sera question dans le présent travail, est celui adopté par M. Grignard¹.

Un ballon d'un litre de capacité environ est fermé par un bouchon pourvu de deux ouvertures dont l'une porte un entonnoir à robinet et l'autre un tube coudé relié à un bon réfrigérant ascendant. Il importe que tout l'appareil soit bien sec. On introduit dans le ballon un atome de magnésium, soit 24 grammes, et, d'autre part, on fait un mélange à poids égaux d'une molécule d'éther halogéné et d'éther anhydre.

¹ Thèse de doctorat, Lyon, 1901.

Au moyen du tube à brome, on introduit de 30 à 40 centimètres cubes de ce mélange dans le ballon. La réaction se déclare immédiatement avec les termes inférieurs ; avec les termes plus élevés, un léger chauffage ou l'addition d'une parcelle d'iode suffit pour amorcer la réaction.

Lorsque celle-ci s'accélère et détermine une ébullition trop vive du liquide, on la modère en introduisant assez rapidement 200 à 250 centimètres cubes d'éther anhydre et en faisant, s'il y a lieu, des affusions d'eau froide sur le ballon. La réaction, qui prend bientôt une allure régulière, est entretenue en faisant tomber goutte à goutte le reste du mélange. L'introduction de l'éther halogéné une fois achevée, on chauffe au bain-marie pendant une heure environ pour terminer l'opération.

On refroidit ensuite le ballon par un courant d'eau froide et, en laissant l'appareil tel qu'il est, on fait tomber goutte à goutte, à l'aide du tube à brome, une molécule d'aldéhyde tiglique, dissoute dans son volume d'éther anhydre et on agite un peu le ballon. La réaction, surtout au début, est très vive, chaque goutte produisant, en arrivant au sein du liquide, un sifflement de fer rouge plongé dans l'eau. Lorsque tout le mélange a été introduit dans le ballon, on chauffe au bain-marie pendant deux à trois heures, à une faible ébullition et, après refroidissement sous un courant d'eau, le produit est immédiatement hydrolysé ; j'ai obtenu ainsi de meilleurs rendements qu'en faisant l'hydrolyse le lendemain seulement.

Le contenu du ballon est alors versé peu à peu sur de

la glace pilée et on dissout la magnésie en ajoutant par petites portions de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce que la liqueur devienne claire et légèrement acide. On décante ensuite la couche étherée et épuise la portion aqueuse deux fois à l'éther. Les solutions étherées réunies sont lavées au bicarbonate de soude, agitées avec du bisulfite de soude pour enlever l'aldéhyde qui n'est pas entrée en réaction, lavées de nouveau au bicarbonate de soude et séchées sur du carbonate de potasse. On chasse le dissolvant au bain-marie (à la colonne s'il y a lieu) et on distille le résidu sous pression réduite, puis on le rectifie une seconde fois. Les termes inférieurs de ces alcools distillent — toutefois non sans une légère décomposition — à la pression normale, tandis que, pour les termes plus élevés, la décomposition est déjà plus considérable et ils ne peuvent être rectifiés que sous pression réduite.

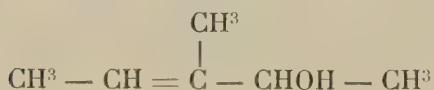
J'ai étudié l'action de l'aldéhyde tiglique sur les composés magnésiens de l'iodure de méthyle et des bromures d'éthyle, de propyle, d'isobutyle et d'isomyle.

Les rendements en alcool ont varié suivant les éthers halogénés employés de 40 à 70 pour 100, par rapport à l'aldéhyde. Il n'y a pas eu formation appréciable d'hydrocarbure provenant de la déshydratation de l'alcool. Par contre, dans tous les cas j'ai obtenu des produits supérieurs, ne bouillant pas à point fixe, dans un intervalle de 60 à 80° au-dessus du point d'ébullition de l'alcool considéré et qui paraissaient constitués par des produits de polymérisation. Ces produits — peu importants en général — augmentaient quand

l'hydrolyse ne pouvait pas s'effectuer dans la même journée. Je n'ai jamais réussi à en extraire un produit défini.

D'accord avec les observations faites par M. Reif¹ sur les alcools qu'il a obtenus dans des conditions analogues avec l'aldéhyde crotonique, je ne suis pas arrivé à faire les phényluréthanes des miens, et comme cet auteur, je n'ai obtenu dans tous les cas que de la diphénylurée, même en opérant en présence d'un grain de sodium comme l'indique M. Vallée².

Méthyl-3 pentène-2 ol-4.



Cet alcool a été obtenu par l'action de l'aldéhyde tiglique sur le méthyliodure de magnésium. Après le traitement décrit ci-dessus, le produit est fractionné sous la pression de 20 millimètres et on sépare ainsi entre 55° et 56° 70 grammes de liquide, ce qui correspond à un rendement de 70 pour 100. On rectifie le distillat à deux reprises, une première fois sur la baryte caustique sous pression réduite, où il bout entre 84° et 86° sous 88 millimètres et finalement à la pression normale ; il distille en se décomposant légèrement entre 139° à 141°.

Le méthyl-3 pentène-2 ol-4 se présente comme un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur forte et un

¹ Thèse de doctorat, Lyon, 1907; *Berichte*, 41, p. 2739 (1908).

² *Bull. Soc. Chim.* (1908).

peu irritante sans être désagréable. Soumis à l'analyse, il a donné les nombres suivants :

Matière employée	o gr. 2820
Acide carbonique.	o gr. 7436
Eau	o gr. 3066

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹² O
C.	71,91	72,00
H.	12,08	12,00

Le poids moléculaire de ce corps a été déterminé par la méthode cryoscopique à l'aide de sa solution benzénique.

Matière employée	o gr. 9082
Poids du dissolvant	34 gr. 0497
Abaissement observé	1°27

d'où :

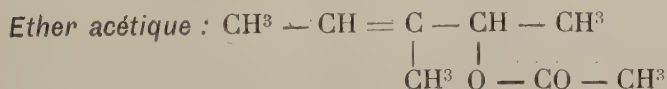
	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹² O
Poids moléculaire	102,9	100

Le méthylpenténol-3-2-4 possède les constantes suivantes :

$$d_0 = 0,8793 \quad d_{17,5}^4 = 0,86704 \quad n_D^{17,5} = 1,4428$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 2}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 30,58; \text{ calculé } \quad \text{Rm} = 30,85$$

Je l'ai caractérisé chimiquement par son éther acétique et son éther chlorhydrique.



L'éthérification du méthylpenténol se produit en chauffant 20 grammes de cet alcool et 30 grammes d'anhydride acétique pendant sept heures, au bain d'huile à 140-145°. Après refroidissement, le produit de la réaction est versé dans l'eau, lavé au bicarbonate de soude et séché sur du chlorure de calcium.

On le distille d'abord dans le vide, ensuite à la pression normale et on obtient 12 grammes d'un liquide incolore, d'une odeur fruitée, qui bout entre 153° et 155° et qui m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée	0 gr. 2450
Acide carbonique	0 gr. 6056
Eau	0 gr. 2186

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O ²
C.	67,41	67,60
H.	9,91	9,90



Toutes mes tentatives pour préparer les dérivés chlorés de mes alcools diéthyléniques au moyen du perchlorure de phosphore ont échoué ; le pentachlorure de phosphore paraît produire sur ces alcools une action déshydratante et en même temps polymérisante ; il donne des produits sans point d'ébullition fixe, impossibles à caractériser. J'ai alors essayé la méthode signalée par M. Norris qui consiste à distiller l'alcool

avec la solution aqueuse, à point d'ébullition fixe, d'un acide halogéné ¹.

Cet auteur a réussi à préparer ainsi dans de très bonnes conditions les dérivés halogénés de différents alcools saturés.

Ce procédé, le meilleur sans doute qui soit connu actuellement, appliqué à mes alcools incomplets m'a donné également de bons résultats et m'a permis en particulier la préparation des éthers chlorhydriques avec des rendements très satisfaisants.

Le mode opératoire, très simple, était le suivant : Dans un petit ballon, surmonté d'une colonne de 20 centimètres de hauteur environ, munie d'un thermomètre, j'ai placé 10 grammes d'alcool — dans le cas actuel le méthylpenténol et cinq fois son poids d'acide chlorhydrique pur du commerce ($D = 1,12$). En ajoutant l'acide il ne se produit pas d'élévation de température appréciable, mais l'acide prend immédiatement une coloration jaunâtre qui devient de plus en plus foncée pour passer au brun rougeâtre quand on commence à chauffer, et il y a lieu de croire que la réaction se fait déjà en partie à froid. On chauffe le ballon et on règle la distillation à une allure modérée. Le chlorure formé passe au-dessous du point d'ébullition de l'acide, et dès que la température atteint ce point, la réaction est terminée. Dans le ballon récepteur, le produit de la distillation se sépare en deux couches. La couche inférieure est formée par de l'eau et un peu d'acide entraîné ; la couche supérieure par l'éther chlor-

¹ *American Chemical Journal*, 38, p. 627 (1907).

hydrique. On décante, on lave à l'eau d'abord, puis avec une solution de bicarbonate de soude et on sèche finalement sur le chlorure de calcium.

L'éther chlorhydrique brut (10 gr. 5) ainsi obtenu est distillé dans le vide et à la colonne; on en isole 9 grammes soit 75 pour 100 entre 40° et 45° sous 30 millimètres. A la rectification, il bout à 41°-43° sous 31 millimètres.

C'est un liquide mobile, incolore, d'une odeur agréable et qui donne à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée	0 gr. 1927
Chlorure d'argent	0 gr. 2313

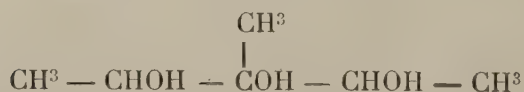
soit, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ⁶ H ¹¹ Cl
Cl	29,69	29,95

Comme on le voit, la double liaison est restée intacte.

L'éther chlorhydrique du méthylpenténol, ainsi que ceux des autres alcools décrits plus loin, sont des corps peu stables; ils s'altèrent déjà au bout de quelques jours en perdant de l'acide chlorhydrique. Si on distille de nouveau, on trouve un point *sensiblement* plus bas et le dosage de chlore donne des nombres trop faibles.

Méthyl-3 pentanetriol-2-3-4.



On sait que sous l'action des oxydants énergiques, les composés non saturés sont coupés à la double

liaison ; mais M. Wagner a trouvé que ces corps se laissent oxyder sans scission de la molécule par l'action simultanée du permanganate de potassium étendu et de l'eau. Ils donnent ainsi naissance en fixant deux groupes oxhydriles à des glycols. En partant d'alcools incomplets, on obtient de la même façon des tri-alcools.

Lui-même a ainsi passé de plusieurs alcools non saturés aux glycérines correspondantes ¹.

Saytzeff et Bojanus ² ont transformé de cette manière en glycérines quelques alcools tertiaires.

Fournier ³ a appliqué cette méthode à plusieurs de ses alcools allylés secondaires et Reif ⁴ a pu obtenir le pentanetriol-2-3-4 et l'hexanetriol-2-3-4 en partant du penténol-2-4 de Grignard et de l'hexénol-2-4 préparé par lui-même précédemment.

Me basant sur ces analogies, je me suis proposé de transformer l'alcool précédent en glycérine correspondante.

Pour ce faire, dans un ballon de 3 litres environ, j'ai placé 20 grammes de méthylpenténol, et j'ai introduit par petites portions, en agitant vigoureusement, 2.500 grammes d'une solution à 1 pour 100 de permanganate de potassium. Chaque addition d'oxydant était suivie de sa décoloration, et la liqueur prenait une teinte brunâtre. Après avoir ajouté la totalité du permanganate, le produit de la réaction a été soumis

¹ *Berichte*, t. XXI, p. 3347, et t. XXVII, p. 2434.

² *Bull. Soc. Chim.*, t. X, p. 198-199, et t. XII, p. 689-690.

³ Thèse de doctorat, Paris, 1898.

⁴ Thèse de doctorat, Lyon, 1907.

pendant une heure environ, à l'entraînement par la vapeur d'eau ; on élimine ainsi quelque peu d'un produit huileux. On laisse refroidir, sépare par essorage le bioxyde de manganèse qui a précipité et on le traite ensuite à plusieurs reprises par l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide filtré devienne tout à fait incolore ou, ce qui vaut encore mieux, jusqu'à ce que le liquide ne laisse plus aucun résidu à l'évaporation sur une lame de platine.

La liqueur alcaline provenant des différentes filtrations, formant un grand volume, est concentrée au bain-marie, en faisant passer pendant l'évaporation un courant d'acide carbonique. Dès que le liquide est réduit à 250-300 centimètres cubes, on le place dans le vide et on achève l'évaporation en présence d'acide sulfurique. Quand le poids du liquide ne varie plus, on lave avec un mélange à poids égaux d'alcool et d'éther absolus, on sépare par filtration les sels précipités, on évapore aussi complètement que possible le dissolvant au bain-marie, puis on place de nouveau le produit dans le vide sec. Le traitement à l'alcool-éther est répété et, finalement, cette glycérine brute qui forme maintenant un sirop très épais, coloré en brun foncé, est soumise à la distillation dans un bon vide. La présence des sels dont on n'arrive pas à débarrasser complètement la glycérine brute pendant cette distillation très longue (plusieurs heures pour quelques grammes de produit), est pénible parce qu'ils forment en effet une masse poreuse volumineuse retenant énergiquement la glycérine ; aussi, la distillation ne peut s'effectuer qu'au bain d'huile ; en essayant de distiller

à feu nu, il se produit une décomposition complète. Dans une autre expérience, pour tenter une amélioration du rendement en glycérine et pour parer en même temps aux grands inconvénients de la distillation, en présence de produits solides et pour accélérer celle-ci, j'ai converti d'abord la glycérine brute en son dérivé acétique, et j'ai saponifié ensuite celui-ci par chauffage durant une heure avec dix fois son volume d'alcool méthylique contenant environ 1 à 2 pour 100 d'acide chlorhydrique. Après traitement habituel, le produit a pu être distillé sans difficulté à feu nu, mais le rendement en glycérine ne s'est amélioré que très peu, il est encore très médiocre.

Ce méthyl-3 pentanetriol-2-3-4 distille à 159-160° sous 41 millimètres de pression et à 133-135° sous 13 millimètres. Il constitue un sirop très épais, couleur de miel, qui, après un séjour d'environ dix mois dans un flacon s'est pris subitement en une masse cristalline.

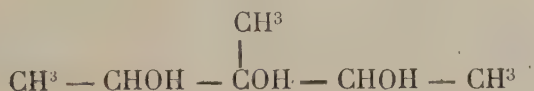
A l'analyse, il donne les chiffres suivants :

Matière employée	0 gr. 1912
Acide carbonique	0 gr. 3758
Eau	0 gr. 1813

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁵ H ¹⁴ O ³
C.	53,60	53,73
H.	10,53	10,44

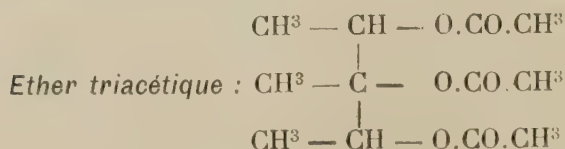
C'est donc bien l'hexylglycérine cherchée qui s'est formée et qui répond à la formule :



C'est la triméthylglycérine symétrique.

Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Pour démontrer sa triple fonction alcoolique, j'en ai préparé le triacétate.



20 grammes de méthylpentanetriol brut ont été chauffés à 155°-160° au bain d'huile et au réfrigérant ascendant avec 55 grammes d'anhydride acétique et de l'acétate de sodium fondu. Le produit de la réaction, après avoir été refroidi, est versé dans de l'eau ; l'huile qui se sépare est reprise par l'éther, lavée avec une solution saturée de bicarbonate de soude et séchée sur du chlorure de calcium. On chasse le dissolvant et on soumet le produit à la distillation dans le vide. Il passe entre 139-147° sous 15 millimètres, puis à 143-146° sous une pression de 16 millimètres. C'est un liquide légèrement huileux qui commence à cristalliser déjà dans le ballon récepteur pendant la distillation. On essore les cristaux entre des doubles de papier filtre et on fait recristalliser dans l'éther. Après deux cristallisations, on obtient de belles aiguilles fusibles à 123°. Rendement très faible.

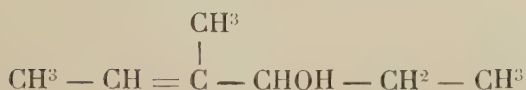
A l'analyse, ce corps m'a donné les chiffres que voici :

Matière employée	o gr. 1959
Acide carbonique.	o gr. 3993
Eau	o gr. 1395

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ²² H ²⁰ O ⁶
C.	55,58	55,38
H.	7,91	7,69

Méthyl-3 hexène-2 ol-4



Ce corps résulte de l'action de l'aldéhyde tiglique sur l'éthylbromure de magnésium.

Après le traitement habituel, on fractionne le produit dans le vide et on isole ainsi entre 71 et 73° sous 28 millimètres, 73 grammes de liquide, ce qui constitue un rendement de 64 pour 100. A la seconde rectification, sous 80 millimètres, le produit passe entre 94 et 95°.

L'analyse a donné :

Matière employée	0 gr. 2118
Acide carbonique	0 gr. 5726
Eau	0 gr. 2366

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O
C.	73,73	73,68
H.	12,41	12,28

On détermine le poids moléculaire de cet alcool par la cryoscopie dans le benzène, ce qui donne les résultats suivants :

Matière employée 0 gr. 6450
 Poids du dissolvant. . . . 24 gr. 4106
 Abaissement du point de con-
 gélation. 1°12

d'où :

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O
Poids moléculaire . . .	115,6	114

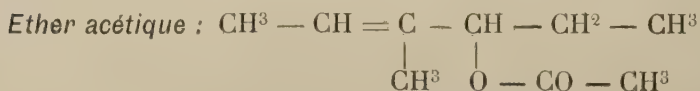
Le méthyl-3 hexène-2 ol-4 est un liquide mobile et incolore, d'une odeur forte, un peu irritante, bouillant à 154-155° à la pression normale.

Il présente en outre les constantes que voici :

$$d_0 = 0,8857 \quad d_{40}^4 = 0,8704 \quad n_D^{40} = 1,44914$$

d'où : $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 35,13$; Calculé. . Rm = 35,45

J'ai préparé son éther acétique et son éther chlorhydrique.



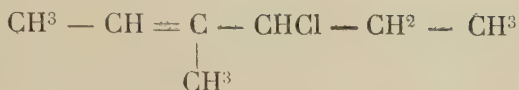
Il a été préparé comme l'éther acétique du méthylpenténol. Il passe à la pression normale entre 167 et 170°. C'est un liquide incolore et mobile, d'une odeur assez forte mais très agréable. L'analyse a donné :

Matière employée. 0 gr. 3263
 Acide carbonique. 0 gr. 8288
 Eau 0 gr. 3090

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ O ²
C.	69,16	69,23
H	10,50	10,25

Ether chlorhydrique :



L'éther chlorhydrique du méthylhexénol se prépare comme son homologue inférieur par distillation de l'alcool sur de l'acide chlorhydrique.

Il se présente sous forme d'un liquide incolore, qui passe intégralement entre 50 et 58° sous 22 millimètres et, dans une nouvelle rectification nettement à 51° sous 11,5 mm. 10 grammes d'alcool donnent le même poids d'éther brut et 9 grammes de produit pur.

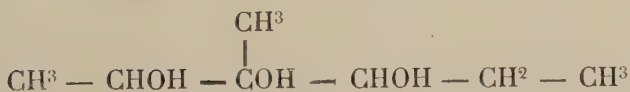
Analysé, il a donné les nombres suivants :

Matière employée.	0 gr. 2858
Chlorure d'argent.	0 gr. 3080

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ⁷ H ¹³ Cl
Cl	26,66	26,80

Méthyl-3 hexanetriol-2-3-4.



Pour obtenir la glycérine correspondante au méthylhexénol-2-3-4, cet alcool a été soumis au traitement par le permanganate de potassium en solution à 1 pour 100 en opérant absolument de la même façon que pour la glycérine précédente.

Le produit sirupeux ainsi obtenu, qui a le même

aspect que le méthylpentanetriol brut, a été distillé dans le vide en chauffant au bain d'huile.

Il passe intégralement à 163° (non corr.) sous 36 millimètres. C'est un liquide très épais et légèrement jaunâtre qui n'a pas cristallisé.

Comme l'autre glycérine, elle est très hygroscopique et soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le rendement en glycérine est dans ce cas encore très faible.

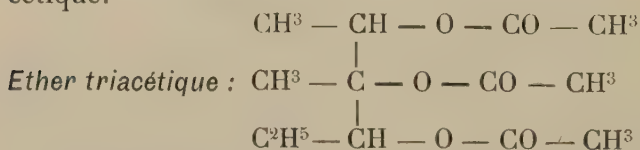
L'analyse du méthylhexanetriol-3-2-3-4 nous a donné :

Matière employée.	0 gr. 1633
Acide carbonique.	0 gr. 3388
Eau	0 gr. 1573

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁶ O ³
C.	56,58	56,75
H	10,70	10,81

Je l'ai caractérisé chimiquement par son éther triacétique.



On l'obtient en chauffant au réfrigérant ascendant, vers 155° pendant trente heures, la glycérine brute avec de l'anhydride acétique en excès et de l'acétate de sodium fondu. Traitement habituel du produit formé. Le triacétate constitue un liquide incolore, assez mobile, qui bout entre 153 et 158° (non corr.) sous

20 millimètres et après redistillation à 146-147° sous 12 millimètres.

Analysé, il a donné les chiffres suivants :

Matière employée	0 gr. 1912
Acide carbonique	0 gr. 3981
Eau	0 gr. 1399

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ²² O ⁶
C.	56,78	56,93
H	8,13	8,04

Méthyl-3 heptène-2 ol-4.



En faisant réagir l'aldéhyde tiglique sur le propylbromure de magnésium et en opérant comme d'habitude, on obtient cet alcool avec un rendement d'environ 48 pour 100. Il bout entre 75 et 85° sous 17 millimètres. Rectifié sous la même pression, le liquide passe presque intégralement à 74-77°.

L'analyse de ce corps m'a donné les nombres suivants :

Matière employée	0 gr. 2630
Acide carbonique	0 gr. 7206
Eau	0 gr. 2915

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O
C.	74,72	75,00
H	12,31	12,50

Le méthylhepténol est un liquide incolore, mobile, d'odeur forte, qui bout entre 173 et 175° (non corr.) à la pression normale mais en se décomposant.

La détermination du poids moléculaire par observation de l'abaissement du point de congélation, que j'ai exécutée en milieu benzénique, m'a fourni les résultats suivants :

Matière employée.	1 gr. 1990
Poids du dissolvant	46 gr. 1590
Abaissement observé.	1°00

d'où :

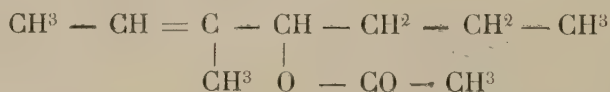
	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O
Poids moléculaire	127,3	128

J'ai, en outre, pour le méthylhepténol-3-2-4 les constantes que voici :

$$d_0 = 0,8814 \quad d_{10}^4 = 0,8722 \quad n_D^{40} = 1,45614$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{2^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 39,90 ; \text{ Calculé. } \quad R_m = 40,05$$

Ether acétique :



Par chauffage au bain d'huile à 150° pendant dix heures environ avec de l'anhydride acétique en excès et de l'acétate de sodium, le méthylhepténol se transforme en son éther acétique. On soumet au traitement habituel. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable bouillant entre 79 et 83° sous 16 millimètres.

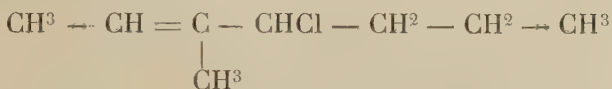
Analyse :

Matière employée.	o gr. 1979
Acide carbonique.	o gr. 5145
Eau	o gr. 1937

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ²
C.	70,90	70,58
H	10,87	10,58

Ether chlorhydrique :



Il se forme comme ses homologues inférieurs en distillant l'alcool sur de l'acide chlorhydrique. Le rendement a été de 9 grammes pour 10 grammes d'alcool mis en œuvre.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, passant d'abord entre 52 et 59° sous 12 millimètres, puis à la rectification à 53-54° sous 11 millimètres de pression.

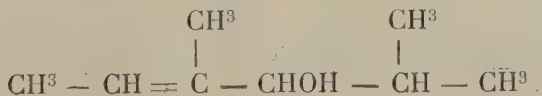
L'analyse donne les nombres que voici :

Matière employée.	o gr. 3014
Chlorure d'argent.	o gr. 2938

soit, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ⁸ H ¹⁵ Cl
Cl	24,11	24,23

Diméthyl-3-5 hexène-2 ol-4.



Cet alcool s'obtient par l'action de l'aldéhyde tiglique sur l'isopropylbromure de magnésium.

C'est un liquide incolore, mobile, qui a distillé la première fois entre 66 et 71° sous 19 millimètres et à la rectification à 86-88° sous 42 millimètres. Le rendement a été de 62 grammes pour une molécule, soit 48, 4 pour 100 de la théorie.

Soumis à l'analyse ce corps m'a donné :

Matière employée.	0 gr. 1392
Acide carbonique	0 gr. 3816
Eau	0 gr. 1605

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O
C.	74,76	75,00
H	12,81	12,50

La détermination du poids moléculaire d'après la méthode de Raoult, dans le benzène, m'a donné les résultats suivants :

Matière employée.	0 gr. 8853
Poids du dissolvant	32 gr. 3728
Abaissement du point de congélation observé	1°05

d'où :

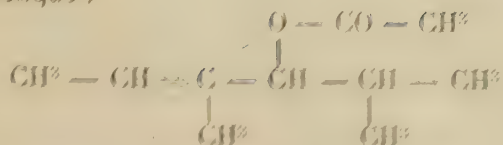
	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O
Poids moléculaire	127,6	128

Il possède les constantes suivantes :

$$d_0 = 0,8727 \quad d_{40}^4 = 0,8643 \quad n_D^{40} = 1,45214$$

$$d'où \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 39,97 : \text{Calculé.} \quad Rm = 40,05$$

Ether acétique :



Je l'ai préparé en chauffant au bain d'huile à 150° 20 grammes de diméthylhexénol avec une partie et demie d'anhydride acétique et un peu d'acétate de soude fondu. J'ai traité ensuite le produit de la réaction comme précédemment et je l'ai distillé.

C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur fruitée, qui bout à 163-165° sous 57 millimètres. Le rendement a été de 11 grammes.

A l'analyse, j'ai obtenu les nombres suivants :

Matière employée	0 gr. 2545
Acide carbonique	0 gr. 6559
Eau	0 gr. 2438

d'où, en centimes :

	Trouvé	Calculé pour C ₁₀ H ₁₈ O ₂
C	70,28	70,58
H	10,64	10,58

Ether chlorhydrique :



L'action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition sur le diméthylhexénol 3-5-2-4 donne le chlorure correspondant, qui est un liquide incolore, bouillant à 58-60° sous 21 millimètres.

Redistillé, il passe entre les mêmes limites de température. Le rendement est de 80 pour 100.

Analysé, il donne les nombres suivants :

Matière employée	o gr. 1843
Chlorure d'argent	o gr. 1783

soit, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ⁸ H ¹⁵ Cl
Cl.	23,93	24,23

Diméthyl-3-6 heptène-2 ol-4.



J'ai obtenu cet alcool par l'action de l'aldéhyde tiglique sur l'isobutylbromure de magnésium. Après traitement habituel, ce corps est distillé deux fois dans le vide; une première fois, sous 31 millimètres, il passe entre 96-99°, ensuite, sous la pression de 70 millimètres, son point d'ébullition est 113-114°.

Le rendement pour cet alcool est d'environ 40 à 45 pour 100 de la théorie.

Ce diméthylhepténol est un liquide incolore et faiblement mobile, qui donne, à l'analyse, les résultats suivants :

Matière employée	o gr. 1668
Acide carbonique	o gr. 4630
Eau	o gr. 1954

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁸ O
C.	75,70	76,05
H	13,01	12,68

J'ai déterminé, en outre, le poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène, et j'ai obtenu les nombres suivants :

Matière employée.	1 gr. 3701
Poids du dissolvant	45 gr. 2700
Abaissement observé	1°04

d'où :

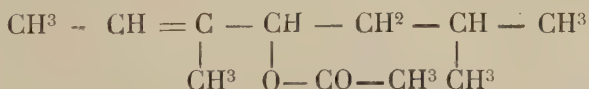
	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁸ O
Poids moléculaire	142,6	142

Il possède les constantes suivantes :

$$d_0 = 0,8753 \quad d_{9,6}^4 = 0,8662 \quad n_D^{9,6} = 1,45337$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 44,33 ; \text{ Calculé. } \quad R_m = 44,66$$

Ether acétique :



Il a été obtenu, au moyen de l'anhydride acétique en excès, en présence d'un peu d'acétate de sodium fondu, en chauffant pendant douze heures à 150°.

C'est, comme ses homologues inférieurs, un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur forte mais agréable, qui bout à 92-95°, sous 18 millimètres.

Les alcools précédents m'ont déjà donné, à l'éthérification, une portion inférieure peu importante ; dans

le cas du diméthylhepténol, je suis parvenu à en extraire un peu d'hydrocarbure formé par déshydratation de l'alcool, et il y a lieu de croire que dans les autres cas il en était de même. J'ai essayé si on ne pourrait pas, en changeant les conditions opératoires, augmenter sensiblement cette production d'hydrocarbure et en faire la réaction principale. J'en reparlerai plus tard dans le chapitre consacré à l'étude des hydrocarbures.

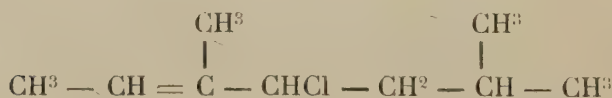
L'éther acétique du diméthylhepténol, soumis à l'analyse donne les nombres suivants :

Matière employée.	0 gr. 2189
Acide carbonique.	0 gr. 5763
Eau	0 gr. 2190

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2$
C.	71,80	71,74
H	11,11	10,87

Ether chlorhydrique :



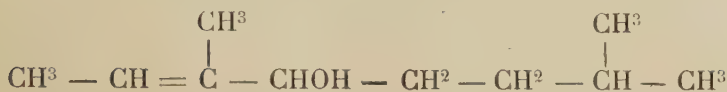
Il s'obtient par le même procédé que les chlorures décrits plus haut. C'est un liquide incolore, qui bout entre 60-65° sous 10 millimètres, puis à 59-63°, sous 9 millimètres de pression. Rendement : 78 pour 100.

Matière employée.	0 gr. 2539
Chlorure d'argent.	0 gr. 2235

soit, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ⁹ H ¹⁷ Cl
Cl	21,77	22,11

Diméthyl-3-7 octène-2 ol-4.



L'action de l'aldéhyde tiglique sur l'isoamylbromure de magnésium conduit à ce nouvel alcool.

A la distillation, sous 19 millimètres on en isole 81 grammes, soit un rendement de 52 pour 100 ; après rectification, il bout à 113-114°, sous 30 millimètres.

A l'analyse j'ai trouvé les chiffres ci-dessous :

Matière employée.	0 gr. 2944
Acide carbonique.	0 gr. 8284
Eau	0 gr. 3394

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O
C.	76,74	76,92
H	12,80	12,82

Ce diméthyl-octénol est un liquide faiblement mobile, incolore, d'odeur un peu fade. J'ai essayé de le distiller à la pression barométrique, il bout alors à 202-204° (non corr.) en se décomposant.

La cryoscopie dans le benzène n'a donné :

Matière employée.	0 gr. 4076
Poids du dissolvant	20 gr. 9476
Abaissement du point de con- gélation	0°63

d'où :

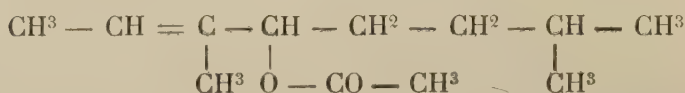
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O
Poids moléculaire	151,3	156

Il possède, en outre, les constantes suivantes :

$$d_0 = 0,8762 \quad d_{10}^4 = 0,8674 \quad n_D^{40} = 1,45460$$

d'où : $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 48,90$; Calculé. $\backslash$. Rm = 49,26

Ether acétique :



Il se fait par chauffage de l'alcool avec de l'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium fondu, à 150° pendant douze heures.

Cet éther acétique se présente comme un liquide, incolore, d'odeur douce, passant entre 159 et 163°, sous 80 millimètres, et à la pression ordinaire à 208-213° (non corr.), mais en se décomposant.

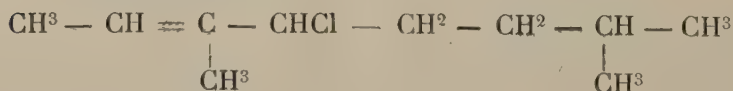
Je l'ai analysé et j'ai obtenu les nombres suivants :

Matière employée.	0 gr. 2338
Acide carbonique	0 gr. 6230
Eau	0 gr. 2336

soit, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²² O ²
C.	72,67	72,72
H	11,10	11,11

Ether chlorhydrique :



L'acide chlorhydrique réagit sur le diméthyl-3-7 octénol-2-4, en remplaçant l'hydroxyle par le chlore.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant nettement à 83-84°, sous 12 millimètres, à la seconde distillation. En traitant par l'acide chlorhydrique 10 grammes d'alcool, on obtient 9 grammes d'éther rectifié.

Le dosage de ce corps a fourni les nombres suivants :

Matière employée.	0 gr. 2749
Chlorure d'argent.	0 gr. 2243

soit, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour $C^{10}H^{19}Cl$
	—	—
Cl	20,19	20,34

CHAPITRE II

SUR QUELQUES HYDROCARBURES DIÉTHYLÉNIQUES

Le nombre des hydrocarbures diéthyléniques connus est encore assez limité, et leur étude relativement peu avancée ; une contribution à la connaissance de ces corps importants ne pouvait donc être sans intérêt. et je me suis proposé de convertir les alcools éthyléniques décrits dans le premier chapitre en hydrocarbures correspondants.

Plusieurs méthodes ont été décrites pour la préparation de ces corps :

1° Au moyen des alcools $C^nH^{2n-1}OH$ par élimination d'une molécule d'eau, sous l'action de différents agents de déshydratation.

Un grand nombre d'alcools, notamment les alcools tertiaires se montrent peu stables à la distillation ; ils se déshydratent déjà plus ou moins complètement quand on essaie de les distiller sous la pression normale. C'est ce qui se produit, par exemple pour le méthyl-3 hexène-3 ol-2 de Grignard, et aussi, dans une certaine mesure, pour les alcools décrits dans le premier chapitre de ce mémoire.

En outre, M. Grignard¹, en essayant d'éthérifier

¹ Thèse de doctorat, Lyon, 1901.

un alcool tertiaire : le phényldiméthylcarbinol avec de l'anhydride acétique d'une part, et avec du chlorure d'acétyle d'autre part, n'obtenait que le produit de déshydratation de l'alcool, savoir le phénylméthoéthène. Plusieurs autres alcools tertiaires ne lui donnèrent également à l'éthérification que des hydrocarbures correspondants.

Gry¹, en chauffant deux de ces alcools : le méthyl-4 penténol-2-4 et le méthyl-4 hexénol-2-4 avec du chlorure d'acétyle ou avec de l'anhydride acétique, ne réussit également qu'à déshydrater ces alcools.

Quelques hydrocarbures diéthyléniques ont été aussi obtenus en chauffant des alcools tertiaires ; le diméthylallylcarbinol, le diéthylallylcarbinol et le dipropylallylcarbinol avec de l'acide sulfurique étendu. Avec l'acide chlorhydrique, le diméthylisopropénylcarbinol a donné le diisopropényle.

Klages², en condensant le propylbromure, l'isobutylbromure et l'isoamylbromure de magnésium avec l'aldéhyde cinnamique et décomposant les combinaisons organomagnésiennes formées par l'acide sulfurique étendu, a réussi à préparer ainsi directement plusieurs hydrocarbures ; entre autres, le phénylhexadiène-1-3, le phényl-1 méthyl-5 hexadiène-1-3 et le phényl-1 méthyl-6 heptadiène-1-3.

Les alcools secondaires exigent, en général, pour leur déshydratation, une action plus énergique ; ainsi Fournier³ a soumis plusieurs alcools secondaires

¹ *Bull. Soc. ch.*, t. III, p. 377 (1908).

² *Berichte*, 40, 2, p. 1798 (1907).

³ Thèse de doctorat, Paris, 1898.

allylés: l'isopropylallylcarbinol, l'isobutylallylcarbinol et l'hexylallylcarbinol à l'action du bisulfate de potasse, et il a obtenu de cette manière: le méthyl-5 hexadiène-1-3, le méthyl-6 heptadiène-1-3 et le décadiène-1-3.

Reif¹ a préparé de la même manière le pentadiène-2-4, l'hexadiène-2-4, l'heptadiène-2-4, le méthyl-5 hexadiène-2-4, le méthyl-6 heptadiène-2-4 et le méthyl-7 octadiène-2-4.

2° Au moyen des combinaisons halogénées $C^nH^{2n-1}X$ en enlevant une molécule d'acide chlorhydrique à l'aide d'agents appropriés.

Saytzeff² a converti ainsi le diméthylallylcarbinol en méthylpentadiène-2-2-4 en passant par l'éther chlorhydrique auquel il a enlevé une molécule d'acide chlorhydrique au moyen de la potasse alcoolique.

Fournier³ a obtenu l'hexadiène-1-3 et le méthylheptadiène-6-1-3 en transformant d'abord les alcools respectifs en éthers chlorhydriques et en enlevant ensuite l'« HCl » par chauffage avec de la potasse alcoolique. Cependant la potasse ne réussit pas toujours. Quand la double liaison à créer est conjuguée de celle qui existe déjà, on remplace le Cl par OCH^3 ou OC^2H^5 suivant qu'on emploie la potasse méthylique ou éthylique⁴.

Dans d'autres cas encore, la soustraction d'hydrate se fait en chauffant l'éther chlorhydrique avec de la pyridine ou de la quinoléine. J'arrive maintenant à mes expériences personnelles.

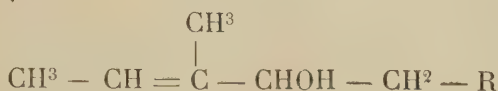
¹ Thèse de doctorat, Lyon, 1907; *Berichte*, 41, p. 2739 (1908).

² *Lieb. Ann. ch.*, t. CLXXXVI, p. 157.

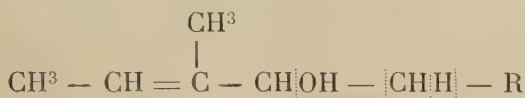
³ Thèse de doctorat, Paris, 1898.

⁴ Reif, thèse de Lyon, 1907.

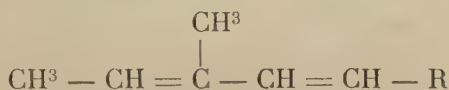
Ayant en mains des alcools répondant à la formule générale :



dans laquelle R représente soit un atome d'hydrogène, soit un reste hydrocarboné, la déshydratation ne pouvait se produire que dans le sens suivant :



et devait, par conséquent, donner des hydrocarbures de la forme générale :



Les hydrocarbures résultant de mes alcools par perte d'une molécule d'eau sont donc des carbures diéthyléniques dans lesquelles les deux doubles liaisons sont conjuguées.

J'ai étudié les deux groupes de méthodes exposées précédemment et, par ces deux voies, je suis parvenu à préparer les hydrocarbures dont il sera question tout à l'heure.

La déshydratation directe a pu être réalisée soit à l'aide du bisulfate de potassium, soit avec de l'anhydride acétique dans le cas du diméthyl-3-6 heptadiène-2-4 et celui du diméthyl-3-7 octadiène-2-4, ou encore en essayant de préparer l'éther bromhydrique par la méthode de Norris ; cet éther halogéné est complètement instable dans les conditions de sa formation, il

perd de l'acide bromhydrique, et on obtient l'hydrocarbure à côté de traces insignifiantes de bromure.

Par contre, l'action de l'acide sulfurique sur mes alcools, en employant un acide de différentes concentrations et en opérant à froid et à chaud, ne m'a pas donné de résultats satisfaisants ; j'ai obtenu toujours un mélange de plusieurs produits de polymérisation dont je n'ai rien pu isoler à l'état de pureté et qui ne paraissaient contenir qu'une trace de l'hydrocarbure cherché.

En employant la méthode indirecte, c'est-à-dire en partant de l'éther halogéné de l'alcool (de l'éther chlorhydrique), j'ai utilisé avec succès la quinoléine comme agent de déchlorhydratation. J'examinerai plus loin, quand je parlerai des différents hydrocarbures, la technique et les avantages respectifs de ces divers procédés.

Je mentionnerai encore mes essais par le procédé de Klages, cité ci-dessus, appliqué à mes alcools éthyléniques, en versant la combinaison magnésienne du méthylhexénol une première fois dans de l'acide sulfurique à 30 pour 100, une seconde fois dans de l'acide sulfurique à 65 pour 100 maintenu à 0°. Après traitement, je n'ai obtenu que l'alcool avec le rendement habituel. La seconde opération m'a donné un produit coloré en jaune qui se décomposait déjà à la distillation même dans un bon vide et qui ne tardait pas à prendre une teinte noire au contact de l'air en dégageant des vapeurs colorées. Je n'ai pu en isoler l'hydrocarbure cherché.

Ces hydrocarbures diéthyléniques se présentent tous

comme des liquides très fluides et incolores, d'odeur assez forte mais agréable, montrant une gradation régulière dans les points d'ébullition. La détermination des poids moléculaires a été exécutée soit par la méthode cryoscopique de Raoult, soit par la méthode de V. Mayer. Les résultats sont conformes à la théorie.

Les réfractions moléculaires que j'ai déterminées pour la raie D présentent d'assez fortes exaltations, variant entre 0,80 et 1,80, phénomène qui concorde, du reste, parfaitement avec les observations faites dans des cas analogues par d'autres chimistes, et qui est normal pour les corps présentant l'enchaînement $C = CH - CH = C$, comme Brühl l'a montré ¹.

Méthyl-3 pentanediène-2-4.



Cet hydrocarbure a été obtenu en partant de l'éther chlorhydrique du méthyl-3 pentenol-2-4, préparé d'après le procédé de Norris. Pour effectuer la déshydratation, j'ai employé la quinoléine qui enlève à l'éther une molécule d'acide chlorhydrique en formant avec celui-ci un chlorhydrate, tandis que l'hydrocarbure est mis en liberté.

J'ai conduit l'opération de la façon suivante :

Dans un petit ballon de 150 à 200 centimètres cubes

¹ *Berichte*, 40, 878, 1153 (1907).

est placée la quinoléine. Le ballon est fermé par un bouchon percé de deux trous qui livrent passage, l'un à une colonne droite de 35 à 40 centimètres de hauteur, l'autre à un petit entonnoir à robinet ajusté, de manière que son tube affleure presque au niveau de la quinoléine. Les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant aboutissant à un récipient refroidi par de la glace. On chauffe le ballon jusqu'à ce que la température du bain d'huile atteigne 170° environ et on introduit goutte à goutte 20 grammes du chlorure; des vapeurs apparaissent dans la colonne, la production d'hydrocarbure commence et s'accélère vers 180°; finalement on laisse la température s'élever à 190-200°. Pour ne rien perdre, on fait passer dans l'appareil, à la fin de l'opération, un courant d'acide carbonique qui entraîne les dernières traces d'hydrocarbure. L'hydrocarbure ainsi produit contient une trace d'humidité dont on le débarrasse en le desséchant sur un peu de carbure de calcium. Pour éliminer la trace d'éther chlorhydrique qui a été entraîné à la distillation, on chauffe le carbure à reflux pendant quelques heures sur un peu de potasse sèche et finement pulvérisée et on l'obtient, en général, à la rectification complètement exempt d'halogène. S'il est nécessaire, on continue la purification en le distillant encore sur un peu de sodium bien divisé. Le rendement, après purification, était de 66 pour 100. Il va sans dire que le chauffage sur la potasse et surtout les distillations sur le sodium entraînent des pertes considérables d'hydrocarbure.

Le méthyl-3 pentanediène-2-4 se présente sous

forme d'un liquide mobile et incolore, d'odeur agréable, bouillant à 76-79° à la pression ordinaire.

L'analyse donne les chiffres suivants :

Matière employée	o gr. 2805
Acide carbonique	o gr. 9016
Eau	o gr. 3097

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰
C.	87,66	87,80
H.	12,26	12,20

J'ai déterminé le poids moléculaire par la méthode de densité de vapeur de V. Mayer, en opérant dans l'aniline et j'ai obtenu :

Poids de matière	o gr. 0809
Volume d'air déplacé . . .	27 cc. 91
Température	23°2
Hauteur barométrique corrigée	725 mm.

ce qui donne :

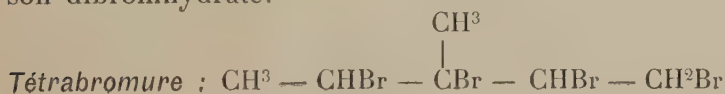
	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰
D	2,55	2,84

Le méthylpentanediène possède, en outre, les constantes suivantes :

$$d_o = 0,7576 \quad d_{46,5}^4 = 0,7473 \quad n_D^{46,5} = 1,45427$$

$$d'où : \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 29,73; \text{ Calculé. } \quad \text{Rm} = 28,93$$

J'ai caractérisé ce carbure par son tétrabromure et son dibromhydrate.



Le méthylpentanediène doit fixer théoriquement Br^4 . J'ai donc dissous le carbure dans 6 fois son poids de chloroforme refroidi vers 10° par un mélange de glace et de sel et j'ai fait tomber avec précaution la quantité strictement théorique de brome dissoute dans le double de son poids de chloroforme, en évitant l'élévation de température et en agitant la fiole contenant le carbure à chaque addition de brome. Quand la moitié à peine du brome eut été introduite, il se produisit une légère coloration jaune de la liqueur et à la fin de l'opération il y eut dégagement d'acide bromhydrique. On chasse le dissolvant en faisant passer un courant d'acide carbonique sec, et comme le liquide ne cristallise pas, même en le plaçant dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, on le place dans le vide sur la chaux vive et en présence de paraffine.

Après un séjour de quelques jours dans le vide, le liquide a pris une coloration jaune rougeâtre et n'a donné aucun dépôt cristallin. Les chiffres qu'on obtient en dosant le brome sont trop faibles, ce qui tient à l'instabilité de ce corps, qui perd continuellement de l'acide bromhydrique et qui devient au bout d'une huitaine de jours complètement noirâtre.

Le dosage m'a donné :

Matière employée	o gr. 2379
Bromure d'argent	o gr. 4401

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Br}^4$
Br	78,72	79,60

Dibromhydrate : Il a été obtenu en dissolvant l'hydrocarbure dans six fois son volume d'acide acétique, saturé à 0° d'acide bromhydrique et en abandonnant jusqu'au lendemain. On précipite le dibromhydrate par l'eau, il se dépose au fond du vase, on décante et on le reprend par un peu d'éther, on décante de nouveau, on le lave avec du bicarbonate de soude, puis on le sèche sur quelques grains de chlorure de calcium. On chasse le dissolvant et on distille le résidu sous pression réduite.

Sous la pression de 20 millimètres le dibromhydrate passe entre 59° et 63°, en se décomposant légèrement.

C'est un liquide mobile et incolore au moment de la distillation, mais qui ne tarde pas à se colorer et qui prend au bout de quelque temps une teinte jaune rougeâtre, en perdant de l'acide bromhydrique.

J'ai soumis le dibromhydrate, aussitôt distillé, à l'analyse et j'ai obtenu :

Matière employée	0 gr. 3012
Bromure d'argent	0 gr. 4421

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour $C^8H^{12}Br^2$
Br	62,46	65,57

Le dosage donne une valeur trop faible pour le brome, ce qui doit être attribué à une perte assez considérable d'acide bromhydrique pendant la distillation. J'ai refait l'analyse sur un échantillon du produit brut, non distillé, qui a été simplement placé dans le vide sec pendant deux jours, après avoir été

préalablement traité comme je l'ai indiqué plus haut. Cette fois, j'ai obtenu les chiffres satisfaisants que voici :

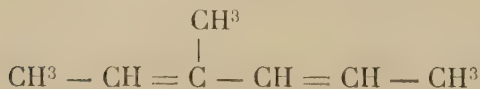
Matière employée	o gr. 2003
Bromure d'argent	o gr. 3093

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ⁶ H ¹² Br ²
Br	65,71	65,57

En conséquence, les dosages des autres dibromhydrates, qui seront décrits tout à l'heure, ont été faits également sur des produits non distillés.

Méthyl-3 hexadiène-2-4.



Cet hydrocarbure s'obtient directement en soumettant le méthyl-3 hexénol-2-4 à l'action déshydratante du bisulfate de potasse.

J'ai opéré de la façon suivante :

Dans un petit ballon de 50 centimètres cubes de capacité environ, fermé par un bouchon à deux trous, dans lequel pénètrent, d'un côté, un tube en communication avec un générateur de gaz carbonique, et, d'autre part, un tube condenseur assez long et incliné dès sa sortie du ballon, on introduit 30 grammes de bisulfate fondu et finement pulvérisé, puis, goutte à goutte 10 grammes d'alcool de façon à ce que le mélange soit bien homogène. On chauffe au bain d'huile, en faisant

passer dans l'appareil un courant modéré d'acide carbonique. Celui-ci entraîne l'hydrocarbure au fur et à mesure de sa formation et empêche ainsi qu'il s'abîme par un contact prolongé avec le déshydratant. Dès que la température du bain atteint 120° , on la maintient pendant un quart d'heure puis on la laisse s'élever. Les premières gouttes apparaissent vers 125° , la déshydratation se fait le mieux entre 130 et 145° , ensuite jusqu'à 160° il ne distille que très peu de chose ; la distillation redevient plus vive entre 160 et 170° ; on arrête l'opération lorsque le thermomètre indique 180° . Le produit de la réaction, coloré en jaune, se sépare en deux couches : la couche inférieure est formée par de l'eau. On réunit un certain nombre d'opérations semblables, on sépare l'eau, on lave au bicarbonate de soude et on sèche sur un peu de chlorure de calcium. On distille l'hydrocarbure brut et on recueille :

- 1^o Une fraction principale entre 105 et 115° ;
- 2^o Une fraction intermédiaire entre 115 et 140° ;
- 3^o Une fraction supérieure entre 140 et 180° .

La fraction $115-140$ passe à la rectification pour la plus grande partie entre $113-130$ et est alors réunie à la fraction I ; la fraction $140-180$, surtout formée d'alcool (point d'ébullition : $154-155^{\circ}$) est de nouveau traitée par le bisulfate de potasse. La portion $105-130$, redistillée, passe pour près des deux tiers entre 107 et 111° , on recueille ce qui passe entre $107-122^{\circ}$; cette portion, après deux rectifications sur du sodium et à la colonne, donne l'hydrocarbure sensiblement pur, distillant à $107-108^{\circ}$. En partant de 50 grammes d'alcool,

j'ai obtenu ainsi 17 grammes d'hydrocarbure pur, le rendement est par conséquent de 50 pour 100 de la théorie.

Le méthyl-3 hexadiène-2-4 est un liquide mobile et incolore ; soumis à l'analyse, il a donné les chiffres ci-dessous :

Matière employée	0 gr. 2549
Acide carbonique	0 gr. 8183
Eau	0 gr. 2907

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹²
C.	87,55	87,50
H.	12,67	12,50

La détermination du poids moléculaire a été exécutée, comme pour le carbure précédent, par le procédé de V. Meyer, dans la vapeur d'aniline. On obtient :

Poids de la matière	0 gr. 1072
Volume d'air déplacé	26 cc. 9
Température à laquelle la lecture a été faite	21°1
Hauteur barométrique corr.	754 mm. 3

ce qui donne :

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹²
D	3,26	3,32

Il présente, en outre, les constantes suivantes :

$$d_0 = 0,7753 \quad d_{15}^4 = 0,7625 \quad n_D^{45} = 1,46146$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 34,57; \text{ Calculé. } \quad R_m = 33,53$$

J'en ai préparé le tétrabromure et le dibromhydrate.

Tétrabromure :



Il s'obtient de la même manière que celui de l'hydrocarbure précédent, au moyen du brome (Br^4) dissous dans six fois son volume de chloroforme.

Après avoir chassé le dissolvant par un courant de gaz carbonique sec, on place le bromure dans le vide, sur la chaux vive et on l'y laisse séjourner pendant quelques jours, puis on l'analyse. C'est un liquide d'aspect brun-rougeâtre, qu'on n'arrive pas à faire cristalliser, et qui donne à l'analyse, comme son homologue inférieur, une valeur trop faible en brome, ce qui tient à sa grande altérabilité.

Analyse :

Matière employée	o gr. 3988
Bromure d'argent	o gr. 7121

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{Br}^4$
Br	75,98	76,92

Dibromhydrate : On dissout le carbure dans 6 fois son volume d'acide acétique préalablement saturé à 0° d'acide bromhydrique. Le lendemain, la solution restée limpide est traitée par l'eau, décantée et lavée au bicarbonate de soude. On sèche sur le chlorure de calcium et on distille sous pression réduite.

Il se présente sous forme d'un liquide mobile et incolore au moment de la distillation, mais qui prend

bientôt une teinte rougeâtre, en dégageant de l'acide bromhydrique. Il distille sous la pression de 19 millimètres, à 95-98°. Son dosage m'a donné les chiffres que voici :

Matière employée	0 gr. 3239
Bromure d'argent	0 gr. 4730

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ⁷ H ¹⁴ Br ²
Br	62,14	62,01

Méthyl-3 heptadiène-2-4



J'ai obtenu cet hydrocarbure par déshydratation directe de l'alcool correspondant au moyen du bisulfate de potassium, en suivant le mode opératoire adopté déjà antérieurement par M. Reif pour ses carbures diéthyléniques, c'est-à-dire en employant dans le cas présent des ballons encore plus petits que ceux qui m'ont servi à la préparation du méthylhexadiène 3-2-4 (de 30 centimètres cubes environ) et à col très court, détail très important quand on n'a pas de courant gazeux pour faciliter la distillation. De plus, il a fallu opérer ici sur des quantités encore moins importantes, en n'employant chaque fois que 5 grammes de l'alcool, avec trois fois son poids de bisulfate de potassium. Ce procédé ressemble à celui décrit pour la préparation du précédent hydrocarbure, mais, durant

la déshydratation, on ne fait pas passer de courant de CO^2 ¹.

Environ les deux tiers du produit passent entre 120 et 160° , la partie supérieure qui n'est en grande partie que de l'alcool non transformé peut être soumise de nouveau au traitement par le bisulfate de potasse.

Le carbure brut est mélangé d'un peu d'alcool dont il est assez difficile de le débarrasser complètement, et les distillations répétées sur du sodium, nécessitées par la présence de cette impureté, entraînent des pertes très notables d'hydrocarbure, aussi cette difficulté constitue-t-elle le grand inconvénient de la méthode au bisulfate.

A chaque distillation, le point d'ébullition s'abaisse pour se maintenir finalement à $132-136^\circ$.

Le méthyl-3 heptadiène-2-4 est un liquide mobile et incolore, d'odeur agréable, qui a donné à l'analyse les chiffres que voici :

Matière employée	o gr. 2379
Acide carbonique	o gr. 7629
Eau	o gr. 2774

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C^8H^{14}
C.	87,45	87,27
H.	12,95	12,73

¹ Ce carbure, ainsi que les suivants, obtenus au moyen de bisulfate de potassium ont été préparés les premiers; naturellement on donnera la préférence, quand on se servira de cet agent, au procédé décrit précédemment pour le méthylhexadiène, en opérant dans un courant d'acide carbonique.

La détermination du poids moléculaire, faite par la cryoscopie en solution benzénique, a donné :

Matière employée	0 gr. 8510
Poids du dissolvant. . . .	34 gr. 5213
Abaissement du point de con-	
gélation observé	1°11

d'où :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴
Poids moléculaire . . .	108,8	110

Il possède les constantes suivantes :

$$d_0 = 0,7783 \quad d_{4,7}^4 = 0,7667 \quad n_D^{4,7} = 1,46493$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 39,65; \text{ Calculé. } \quad \text{Rm} = 38,14$$

Tétrabromure :



Même mode de préparation et mêmes observations que pour les tétrabromures précédents.

Son dosage m'a donné :

Matière employée	0 gr. 3874
Bromure d'argent	0 gr. 6647

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ⁸ H ¹⁴ Br ⁴
Br	73,01	74,41

Dibromhydrate : Je l'ai préparé en dissolvant 2 grammes d'hydrocarbure dans 6 parties d'acide acétique saturé à 0° d'acide bromhydrique.

Liquide mobile et incolore, bouillant à 109-110° sous 16 millimètres de pression.

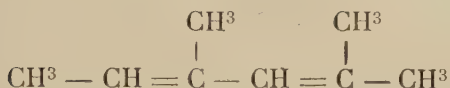
Il donne à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée	o gr. 2919
Bromure d'argent	o gr. 4045

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ⁸ H ¹⁶ Br ²
Br	58,97	58,82

Diméthyl-3-5 hexadiène-2-4.



On le prépare comme le méthylpentadiène en convertissant d'abord le diméthyl-2-4 hexénol-4-3 en éther chlorhydrique et en enlevant ensuite une molécule d'acide chlorhydrique, comme précédemment, au moyen de la quinoléine.

Le mode opératoire a été quelque peu modifié : j'ai trouvé préférable de placer le chlorure dans le ballon en même temps que la quinoléine. On chauffe ensuite : la réaction n'est pas aussi vive qu'on aurait pu le supposer ; la distillation commence vers 175° et se poursuit à allure régulière. En raison du point d'ébullition plus élevé de ce carbure, on choisit ici une colonne moins haute que pour le méthylpentadiène.

Le rendement en carbure brut, mais déjà presque tout à fait pur, a été de 9 grammes pour 20 grammes de chlorure, ce qui correspond à un rendement de 60 pour 100.

On le débarrasse d'une trace insignifiante d'halogène en le rectifiant sur un peu de sodium.

Le diméthylhexénol constitue un liquide incolore et mobile, d'odeur très agréable, qui bout à 114-115.

A l'analyse on obtient :

Matière employée	0 gr. 1912
Acide carbonique	0 gr. 6128
Eau	0 gr. 2253

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴
C.	87,40	87,27
H.	13,09	12,73

On a déterminé le poids moléculaire de ce corps par la méthode au déplacement d'air de V. Meyer, et on a obtenu :

Poids de matière	0 gr. 0971
Volume d'air déplacé	21 cc.
Température à laquelle la lecture a été faite	14°5
Hauteur barométrique corr.	750 mm.

ce qui donne :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴
D	3,91	3,80

Il possède, en outre, les constantes suivantes :

$$d_0 = 0,7714 \quad d_{16,5}^4 = 0,7635 \quad n_D^{16,5} = 1,45457$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 39,05; \text{ Calculé. } \quad \text{Rm} = 38,17$$

Dibromhydrate : On le prépare absolument de la

même manière que ses homologues inférieurs dont il partage l'aspect et l'altérabilité.

Son point d'ébullition est de 99-103° sous 16 millimètres.

Le dosage a donné :

Matière employée	o gr. 3210
Bromure d'argent	o gr. 4448

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ⁸ H ¹⁶ Br ²
Br	58,96	58,82

Diméthyl-3-6 heptadiène-2-4.



Ayant entre les mains une quantité considérable de diméthyl-3-6 heptène-2 ol-4 j'ai essayé de le transformer en carbure diéthylénique par différentes voies et trois procédés m'ont conduit au résultat cherché, ce sont : la méthode au bisulfate de potasse, le chauffage avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude et, enfin, l'action de l'acide bromhydrique sur l'alcool.

1° Action du bisulfate de potassium sur le diméthylhepténol.

50 grammes d'alcool sont chauffés au bain d'huile par portions de 4 à 5 grammes avec le triple de son poids de bisulfate pulvérisé. Vers 160°, la déshydratation commence ; elle est maximum entre 180 et 200° et

on arrête dès que la température atteint 210° . Le liquide distillé, qui est légèrement coloré, se partage en deux couches dont l'inférieure est formée par de l'eau.

On réunit les produits des différentes opérations, on les sépare de l'eau, les lave au bicarbonate de soude et les dessèche sur du chlorure de calcium.

L'hydrocarbure brut ainsi obtenu est soumis à la distillation et on recueille après rectifications répétées sur du sodium un produit incolore, d'odeur agréable, bouillant à $144-146^{\circ}$ et dont l'analyse répond bien au diméthylheptadiène.

Voici les chiffres obtenus :

Matière employée.	0 gr. 2555
Acide carbonique	0 gr. 8177
Eau	0 gr. 3049

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C_8H_{16}
C.	87,28	87,10
H	13,25	12,90

Le rendement en produit pur était de 27 pour 100 environ.

2° Action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium fondu sur le diméthylhepténol.

22 grammes de diméthylhepténol sont chauffés à $160-165^{\circ}$ au bain d'huile, pendant quarante heures, avec 45 grammes d'anhydride acétique et environ 25 grammes d'acétate de sodium fondu. Après refroidissement, le produit de la réaction est traité par l'eau,

lavé au bicarbonate de sodium, séché sur le chlorure de calcium et distillé à la pression normale. Deux tiers environ passent entre 130 et 160°; on rectifie cette fraction à plusieurs reprises sur du sodium et on obtient finalement un liquide incolore, qui bout entre 144 et 146°, identique au précédent.

Analyse :

Matière employée	0 gr. 1699
Acide carbonique	0 gr. 5408
Eau	0 gr. 1993

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶
C.	86,80	87,10
H	13,03	12,90

Le rendement est d'environ 31 pour 100.

3° Action de l'acide bromhydrique sur le diméthylhepténol.

En voulant préparer par le procédé de Norris le bromure du diméthylhepténol, en opérant comme il a été dit pour les éthers chlorhydriques, je n'ai obtenu pour la plus grande partie, à côté d'un peu du produit bromé cherché, que le diméthylheptadiène.

Le bromure se montre donc peu stable, il se débromhydrate déjà presque entièrement au moment de sa formation.

Pour faciliter la destruction du bromure et pour la rendre aussi complète que possible, j'ai employé une colonne un peu plus haute que celle dont je me suis servi pour la préparation des chlorures et avant de faire

distiller j'ai chauffé à petit feu pendant un quart d'heure environ en me servant de la colonne comme tube à reflux, puis j'ai mené la distillation à une allure très modérée.

Malgré toutes ces précautions, on n'arrive pas à éviter que l'hydrocarbure soit légèrement souillé par des produits bromés. Pour les éliminer, on chauffe le carbure pendant plusieurs heures sur la potasse sèche et finement pulvérisée, puis on le rectifie à la colonne et on obtient le carbure avec un rendement de 60 pour 100 (le rendement brut atteint même 70 pour 100 et plus).

L'analyse donne bien des nombres répondant au diméthylheptadiène :

Matière employée.	0 gr. 2044
Acide carbonique.	0 gr. 6539
Eau	0 gr. 2427

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C^9H^{16}
C.	87,24	87,10
H	13,19	12,90

Ce procédé, qui est sans doute applicable à tous mes alcools et aux alcools d'un type semblable, est très avantageux ; il donne des rendements très satisfaisants et se recommande aussi par sa simplicité. Il exige toutefois une certaine habitude car, lorsque l'opération n'est pas bien conduite, les produits bromés augmentent et leur élimination complète devient assez difficile et surtout entraîne des pertes très considérables de car-

bure, ce qui rend naturellement les avantages de cette méthode illusoires.

Le poids moléculaire du diméthylheptadiène a été déterminé par la cryoscopie, dans le benzène. On a obtenu :

Matière employée.	1 gr. 0343
Poids du dissolvant	40 gr. 8010
Abaissement du point de congé-	
lation observé	1°01

d'où :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶
Poids moléculaire	122,9	124

Il possède les constantes suivantes :

$$d_0 = 0,7853 \quad d_{44} = 0,7752 \quad n_D^{44} = 1,46335$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 44,09; \text{ Calculé. } \quad R_m = 42,74$$

Dibromhydrate: Liquide mobile et incolore au moment de la distillation, mais très altérable, bouillant à 129-130° sous 20 millimètres.

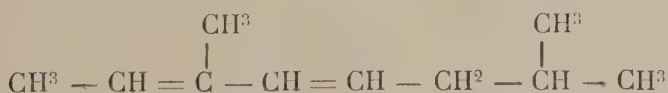
Le dosage du brome a donné :

Matière employée.	0 gr. 3068
Bromure d'argent	0 gr. 4029

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁸ Br ²
Br	55,88	55,94

Diméthyl-3-7 octadiène-2-4.



40 grammes du diméthylacténo1 ont été soumis au traitement avec du bisulfate de potassium, en chauffant à chaque reprise 4 grammes environ d'alcool avec 12 grammes de bisulfate de potasse pulvérisé.

La déshydratation est maximum entre 190-210°. On arrête lorsque le thermomètre indique 220°. Les produits de toutes les opérations sont alors réunis et traités comme il a déjà été dit pour les homologues inférieurs. A la distillation presque la totalité du produit passe entre 140 et 170° et il ne reste que très peu de chose dans le ballon.

Cet hydrocarbure qui est encore mélangé d'alcool est rectifié à différentes reprises sur du sodium.

Finalement on obtient le carbure pur, qui se présente comme un liquide incolore, mobile, d'une odeur particulière, agréable, et qui bout entre 164 et 167°.

Le rendement a été de 11 grammes, soit 31 pour 100. Le même carbure a été également obtenu avec un rendement à peu près identique par chauffage pendant quarante heures de l'alcool avec trois fois son poids d'anhydride acétique et d'acétate de sodium fondu.

A l'analyse, le diméthylactadiène m'a fourni les résultats suivants :

Matière employée.	0 gr. 1687
Acide carbonique.	0 gr. 5367
Eau	0 gr. 1987

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸
C.	86,76	86,95
H	13,08	13,05

La détermination du poids moléculaire, par cryoscopie, en solution benzénique, donne :

Matière employée.	1 gr. 1983
Poids du dissolvant	39 gr. 9859
Abaissement observé.	1°03

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{18}$
Poids moléculaire	142,5	138

On a en outre :

$$d_0 = 0,7939 \quad d_{14,5}^4 = 0,7832 \quad n_D^{14,5} = 1,46650$$

$$d'où : \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 48,84 ; \text{ Calculé. } \quad Rm = 47,34$$

Dibromhydrate : Le dibromhydrate, qu'on prépare comme les termes inférieurs, bout à 136-139° sous 18 millimètres.

Analysé il donne :

Matière employée.	0 gr. 3159
Bromure d'argent.	0 gr. 3949

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour $C^{10}H^{20}Br^2$
Br	53,20	53,33

TROISIÈME PARTIE

ACTION DE L'ALDOL ÉTHYLPROPYLIQUE

(Méthyl-3 Butanolal-2-4)

SUR LES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS

La réaction de Barbier-Grignard a trouvé également une application avantageuse dans le cas des aldéhydes-alcools ou aldols et a permis la préparation de plusieurs alcools bivalents ou glycols.

Ainsi MM. Franke et Kohn ont fait connaître le diméthyl-2-2 butanediol-1-3 ; M. Thiel a décrit le pentanediol-2-4, l'hexanediol-2-4 et le phényl-1 butanediol-1-3 ; enfin M. Zwiëauer a obtenu le méthyl-3 hexanediol-2-4, le méthyl-4 heptanediol-3-5 et le phényl-1 méthyl-2 pentanediol-1-3, qui résultent de l'action de l'aldol formisobutyrique, de l'aldol éthylique et du dipropanal sur les iodures de méthyle, d'éthyle et de phényle¹.

Je me suis proposé d'étudier l'action de l'aldol éthylpropionique, dont la préparation a été décrite dans la première partie de ce mémoire, sur quelques composés magnésiens et j'ai utilisé dans ce but les magnésiens

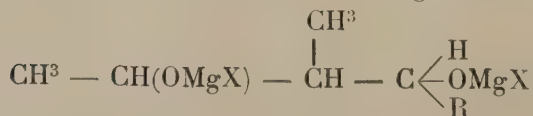
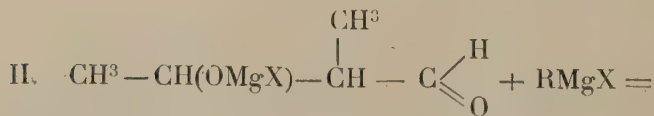
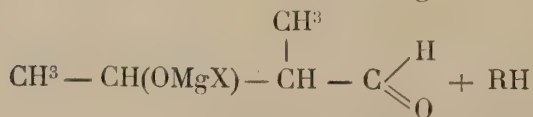
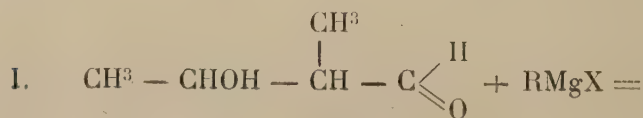
¹ *Monatshefte*, 27, p. 1097 (1906).

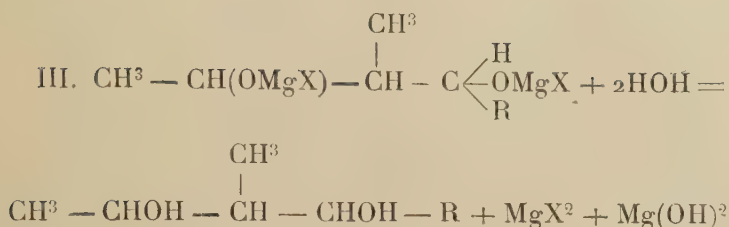
de l'iodure de méthyle, des bromures d'éthyle et de propyle. J'ai réussi à obtenir ainsi les glycols correspondants, à savoir le méthyl-3 pentanediol-2-4, le méthyl-3 hexanediol-2-4 et le méthyl-3 heptanediol-2-4.

La réaction se fait en trois phases : dans la première, l'hydroxyle alcoolique réagit sur la quantité équimoléculaire du magnésien, en donnant l'hydrocarbure correspondant; dans la seconde, c'est le groupement aldéhydique qui entre en jeu : enfin, dans la troisième phase, la double combinaison magnésienne est détruite par l'eau en produisant le glycol.

Les deux premières phases se font simultanément quand l'aldol se trouve en présence d'un excès de magnésien, ce qui est le cas lorsqu'on fait tomber l'aldol dans le magnésien; l'une après l'autre quand on fait tomber le magnésien sur l'aldol.

Cette réaction peut être représentée par les équations suivantes :





Il faut donc employer pour une molécule d'aldol, deux molécules d'organomagnésien.

Les rendements en glycols sont assez faibles, ce qui tient à la grande instabilité de cet aldol qui se polymérise ou se déshydrate trop facilement et se prête à plusieurs réactions parasitaires qui diminuent sensiblement le rendement.

La principale perte est due à la réduction de l'aldol en glycol correspondant, en donnant ainsi le méthyl-3 butanediol-2-4 de Schmalzhofer.

Deux molécules de l'organomagnésien respectif réagissent sur une molécule d'aldol éthylpropylique ; dans une première phase il se forme le dimagnésien correspondant et une molécule d'oléfine est éliminée, l'hydrogène alors disponible réagit sur une molécule d'aldol pour donner le glycol de réduction.

A l'appui de cette hypothèse, on peut invoquer les observations faites par Thiel et Zwieauer¹ sur l'aldol éthylique et le dipropanal, et par Franke et Kohn² sur l'aldol formisobutyrique dans l'action de ces aldols sur les composés organomagnésiens. Sabatier et

¹ *Monatshefte f. Ch.*, 27, p. 1097 (1906).

² *Ibidem.*

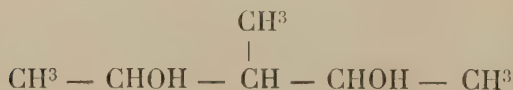
Mailhe¹ signalent également des cas intéressants où des réductions analogues ont lieu.

Ceci se produit dans tous les cas où l'aldol est en excès par rapport à l'organomagnésien.

D'autre part l'aldol, sous l'influence de l'organomagnésien, se déshydrate pour donner l'aldéhyde incomplet, puis celui-ci se transforme en alcool correspondant ; enfin l'aldol peut se scinder en ses composants : éthanal et propanal, et chacun d'eux, réagir sur les magnésiens en donnant les alcools saturés correspondants. N'ayant malheureusement pu obtenir ces alcools en quantité suffisante, la dernière réaction n'est pas prouvée d'une manière certaine, toutefois les observations de dédoublement que j'ai faites sur l'aldol éthylpropylique rendent cette hypothèse très probable.

Les β -glycols obtenus se présentent sous forme de liquides incolores et huileux et se montrent très hygroscopiques.

Méthyl-3 pentanediol-2-4.



Dans une première expérience j'ai fait tomber l'aldol (62 grammes) fraîchement distillé et dissous dans trois fois son poids d'éther anhydre sur deux molécules de méthyliodure de magnésium préparé d'après le procédé habituel.

L'introduction de l'aldol doit se faire avec précau-

¹ *G. R.*, t. CXLI, p. 298 (1905).

tion en agitant le ballon et en le refroidissant par un courant continu d'eau froide. La réaction est très vive, surtout au début. Il se forme des flocons qui donnent naissance à un dépôt cristallin, disparaissant dans quelques opérations. Après addition de la totalité de l'aldol, on abandonne le ballon à la température du laboratoire. Le lendemain, le produit de la réaction, qui s'est alors nettement séparé en deux couches, est décomposé par la glace et par l'acide sulfurique étendu. On sépare la couche éthérée, épuise la couche aqueuse à l'éther, on réunit ensuite les solutions éthérées, les lave au bicarbonate de soude, les sèche sur du carbonate de potasse, chasse l'éther au bain-marie, puis on distille le résidu sous pression réduite et à la colonne Vigreux.

On obtient ainsi, à côté d'une petite portion inférieure et de résines, un liquide huileux, incolore, passant entre 98 et 110° sous 9 millimètres, dont on isole après plusieurs rectifications un produit distillant à 105° sous 11 millimètres et qui, soumis à l'analyse, m'a donné les nombres suivants :

Matière employée.	0 gr. 3345
Acide carbonique	0 gr. 7344
Eau	0 gr. 3446

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{14}O^2$
C.	59,87	61,01
H	11,44	11,86

L'analyse semble donc indiquer qu'on se trouve en présence d'un mélange constitué par le glycol cherché

et par celui de réduction dont je parlerai tout à l'heure.

Pensant que les éthers acétiques de ces glycols seraient plus faciles à séparer, j'ai éthérifié ce mélange par chauffage pendant trente heures au réfrigérant à reflux avec de l'anhydride acétique en excès (3 molécules au lieu de 2) et de l'acétate de sodium fondu. Après deux rectifications, le produit résultant passe en majeure partie à 92-94° sous 10 millimètres et donne à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée.	0 gr. 1634
Acide carbonique	0 gr. 3528
Eau	0 gr. 1271

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{18}O^1$
C.	58,88	59,40
H	8,64	8,91

Ces chiffres se rapprochent sensiblement de la théorie pour le diacétate du glycol $C^7H^{16}O^2$, toutefois ils sont trop faibles pour le carbone et pour l'eau, ce qui peut bien s'expliquer par la présence d'un peu de dérivé acétylé du glycol inférieur ; j'ai renoncé à saponifier ce produit impur et j'ai fait un nouvel essai.

Les eaux-mères provenant de la décomposition de la double combinaison magnésienne sont de leur côté traitées par le carbonate de sodium ; les sels qui précipitent sont séparés par filtration et la liqueur filtrée est évaporée au bain-marie. Le résidu formé par des sels de sodium et un peu de liquide visqueux est repris par un mélange d'alcool et d'éther à volumes

égaux et les sels sont essorés à la trompe, puis on chasse le dissolvant et on distille le liquide restant sous pression réduite et au bain d'huile pour le priver complètement des sels restés en dissolution, puis on le rectifie à la colonne et à feu nu.

J'ai réussi ainsi à extraire des eaux une huile incolore, bouillant nettement et presque intégralement à 98-99° sous 9 millimètres.

Analysé, ce corps fournit les chiffres suivants :

Matière employée.	0 gr. 4000
Acide carbonique.	0 gr. 8448
Eau	0 gr. 4095

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^5H^{12}O^2$	Calculé pour $C^6H^{14}O^2$
C	57,60	57,69	61,01
H	11,37	11,53	11,86

Les chiffres de l'analyse correspondent donc nettement à un corps de la formule brute $C^5H^{12}O^2$. Il y a eu formation, selon toutes probabilités, du pentaglycol de Schmalzhofer¹, qui résulterait d'une réduction partielle de l'aldol, comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre.

Une autre hypothèse à examiner est que ce produit soit l'hexanediol-2-4 de Thiel²; il aurait son origine

¹ Le point d'ébullition trouvé par moi paraît un peu bas comparativement avec celui qu'indique Schmalzhofer (112-115° sous 20 mill.), mais cela peut fort bien tenir à ce que le produit soumis à la distillation par cet auteur contenait des produits supérieurs qui ont relevé le point d'ébullition.

² *Monatshefte*, 27, p. 1097 (1906).

dans l'impureté de l'aldol éthylpropylique souillé d'aldol éthylique. Cette hypothèse ne me paraît guère soutenable, car dans ce cas la déshydratation de l'aldol aurait dû me donner, à côté de l'aldéhyde tiglique, de l'aldéhyde crotonique, or cela ne s'est jamais produit dans les très nombreux essais que j'ai entrepris soit avec la potasse, soit avec la soude caustique. De plus, mes autres expériences avec l'éthyl- et le propylbromure de magnésium m'ont donné de même une portion inférieure, quoique beaucoup moins importante que pour le méthyl iodure de magnésium, mais bouillant à la même température. Dans l'hypothèse de la présence d'aldol éthylique, j'aurais nécessairement dû trouver un glycol en C_5 , C_6 , C_7 et non pas toujours en C_5 . En outre, la plus grande solubilité de ce glycol dans l'eau donne à penser qu'il doit être primaire-secondaire, tandis que ceux qui l'accompagnent sont bi-secondaires.

En raison de ces considérations et de l'analogie avec les observations des chimistes cités plus haut, on peut donc admettre que, dans le cas présent, il s'agit également d'un glycol de réduction, c'est-à-dire ici du méthyl-3 butanediol-2-4. La faible quantité du produit que j'ai eu entre les mains ne m'a malheureusement pas permis d'en pousser l'étude plus loin et j'ai dû renoncer à établir d'une manière irréfutable l'identité de ce corps.

J'ai pensé qu'on pourrait éliminer la réaction réductrice et par suite améliorer le rendement en évitant que l'aldol se trouve en présence d'un excès de magnésien ; dans une nouvelle expérience, j'ai alors procédé

en sens inverse, c'est-à-dire en faisant tomber cette fois le magnésien dans l'aldol.

Je me suis servi dans ce but du dispositif décrit par M. Grignard¹ et j'ai conduit l'opération comme suit :

Dans un ballon de deux litres environ j'ai placé 500 grammes d'aldol et 400 grammes d'éther anhydre. Ce ballon se trouve : d'une part, relié à un réfrigérant à reflux ; d'autre part, par un siphon à branches parallèles, au ballon contenant l'iodure de méthyl-magnésium (en quantité strictement correspondante à la théorie, c'est-à-dire deux molécules pour une molécule d'aldol) préalablement préparé suivant le procédé habituel.

Le siphon est ajusté de façon que sa branche courte touche presque le fond du ballon contenant le magnésien pour permettre de transvaser totalement celui-ci, tandis que l'autre branche, qui est un peu étirée, est enfoncée dans le ballon à réaction. Pour l'amorcer, on remplit le siphon d'éther anhydre avant de l'adapter et à l'aide du robinet on arrive aisément à régler le débit. Afin d'éviter toute altération du magnésien par le contact de l'air, on établit au-dessus de lui une atmosphère d'hydrogène sec.

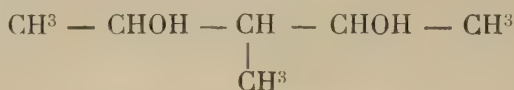
L'opération paraît s'effectuer normalement, il se produit d'abord un précipité cristallin, puis il se forme un magma qui se redissout dans la suite en donnant naissance à une couche visqueuse qui tient le fond du ballon. Le produit de l'opération a pris le même aspect que dans l'opération précédente ; on le laisse reposer

² *Ann. Chim. Phys.* (7), 27, 548 (1902).

jusqu'au lendemain et on le traite de la même manière.

On obtient un produit passant entre 103-110° sous 12 millimètres, qui, à la rectification, bout nettement à 104-105° sous 12,5 mm. Les produits inférieurs sont peu importants, par contre les produits supérieurs sont déjà en quantité plus notable, ils forment presque un tiers du produit brut soumis à la distillation. Dans les eaux, traitées de la même manière que celles provenant de la première expérience, je n'ai, cette fois, rien pu isoler.

L'analyse montre bien que ce corps qui se présente comme une huile incolore, très hygroscopique, est l'hexaglycol cherché, qui répond à la formule :



j'ai obtenu en effet les chiffres que voici :

Matière employée.	o gr. 3503
Acide carbonique	9 gr. 7802
Eau	o gr. 3742

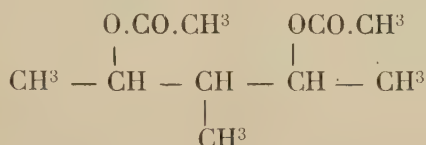
d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹⁴ O ²
C.	60,74	61,01
H	11,86	11,86

Le second procédé a donc donné un produit sensiblement pur et il n'y a pas eu formation du glycol de réduction en quantité appréciable ; quant au rendement général ma prévision ne s'est pas confirmée ; il était, en comptant les portions inférieures et le produit extrait des eaux, de 50 pour 100 dans le premier

cas (30 pour 100 environ de glycol cherché et 20 pour 100 de glycol de réduction) et de 23 pour 100 seulement dans le second.

Diacétate :



Il s'obtient par chauffage à 150° du glycol avec de l'anhydride acétique en excès et de l'acétate de sodium fondu.

Il se présente sous forme d'un liquide incolore, assez mobile et d'odeur faiblement acétique. Son point d'ébullition est de 107-109° sous 19 millimètres.

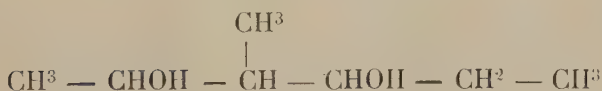
Analyse :

Matière employée.	0 gr. 1710
Acide carbonique	0 gr. 3733
Eau	0 gr. 1359

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ⁴
C.	59,53	59,40
H	8,83	8,91

Méthyl-3 hexanediol-2-4.



Cette préparation a été, comme la précédente, réalisée de deux manières, d'abord en faisant tomber l'aldol

sur le magnésien, puis inversement. Ici encore, le premier procédé s'est montré plus avantageux au point de vue du rendement général, mais il a donné quelque peu de glycol de réduction, dont le produit obtenu d'après le second procédé paraît être exempt.

Le méthylhexanediol-3-2-4 est un liquide huileux et incolore. Il est, comme son homologue inférieur, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et comme celui-ci excessivement hygroscopique. Rectifié, il bout à 112-113° sous 10 millimètres et à 116-118° sous 16 millimètres.

Analyse :

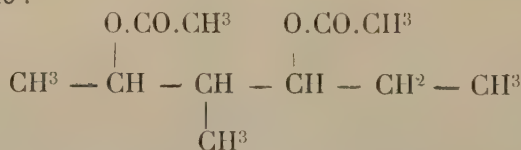
Matière employée	0 gr. 1989
Acide carbonique	0 gr. 4635
Eau	0 gr. 2152

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁶ O ²
C.	63,56	63,63
H	12,02	12,12

Dans les deux cas, on n'a rien pu extraire des eaux-mères qui, avant d'être soumises au traitement décrit pour le méthylpentanediol, ont été agitées deux fois avec un volume égal d'éther.

Diacétate :



Liquide mobile et incolore, distillant à 103-105° sous

10 millimètres qui s'obtient de la même manière que le diacétate du méthylpentanediol.

Il donne à l'analyse:

Matière employée.	0 gr. 3026
Acide carbonique.	0 gr. 6740
Eau	0 gr. 2512

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁰ O ⁴
C.	60,74	61,11
H	9,22	9,25

Méthyl-3 heptanediol-2-4.



La réaction a été faite d'après le procédé habituel, en faisant réagir l'aldol dissous dans deux parties d'éther absolu sur le bromure de propylmagnésium dissous dans douze fois son poids du même dissolvant.

La réaction se produit normalement, il y a eu formation, à la fin de l'opération, d'un dépôt cristallin qui, contrairement à ce qui se passe dans les réactions précédentes, ne s'est pas dissous complètement malgré chauffage prolongé au bain-marie. On hydrolyse le produit de la réaction, on le traite à la manière habituelle et on le distille sous pression réduite.

Les eaux, reprises plusieurs fois à l'éther, ne donnent aucun produit.

Le méthyl-3 heptanediol-2-4 se présente sous forme

d'une huile incolore, peu odorante ; son point d'ébullition est de 122-123° sous la pression de 15 mm. 5.

L'analyse m'a donné les chiffres suivants :

Matière employée	0 gr. 1807
Acide carbonique	0 gr. 4336
Eau	0 gr. 1985

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{18}O^2$
C.	65,44	65,75
H	12,20	12,32

La portion inférieure m'a donné ici, comme dans les réactions précédentes, un peu de glycol de réduction, dans les cas où l'opération a été conduite de la même manière, et à côté, un alcool secondaire incomplet, le méthyl-3 hepténol-2-4, qui a été caractérisé par son point d'ébullition et son analyse ; cet alcool a dû se former par suite d'une déshydratation partielle de l'aldol éthyl-propylique sous l'influence de la réaction, puis par l'action de l'aldéhyde tiglique ainsi engendré sur l'organo-magnésien.

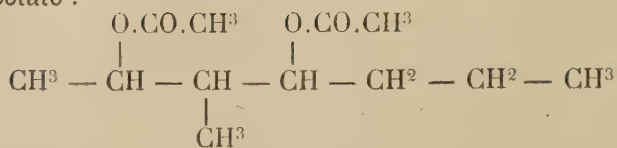
Les réactions de cet aldol sur les bromures d'éthyl- et de propylmagnésium m'ont donné encore d'autres produits inférieurs distillant sans décomposition à la pression normale et qui, d'après leurs points d'ébullition, la réaction alcoolique, l'odeur, pourraient fort bien être les alcools saturés diéthylcarbinol et éthylpropylcarbinol, qui résulteraient d'un dédoublement de l'aldol sous l'influence de l'organo-magnésien en éthanal et propanal.

D'une manière analogue, il aurait dû se former du

méthyléthylcarbinol en faisant réagir l'aldol sur l'hétylbromure de magnésium ; du diméthylcarbinol et du méthyléthylcarbinol dans l'action de l'aldol sur le méthyliodure de magnésium, qui tous, à cause de leurs points d'ébullition peu élevés, de leur grande solubilité dans l'eau et en raison du traitement même qu'on a fait subir aux eaux-mères, ont dû échapper facilement, d'autant plus que je n'ai pas pensé, dès le début, à la possibilité d'une telle réaction secondaire.

La quantité trop minime de ces corps ne m'a, malheureusement, pas permis une purification suffisante et je n'ai pu élucider ce phénomène d'une manière satisfaisante ; toutefois, l'hypothèse que j'ai émise a toutes les probabilités pour elle quand on considère l'instabilité de cet aldol et sa grande tendance à se dédoubler, même à la distillation dans le vide. Il n'y aurait donc rien d'étonnant à ce que l'organomagnésien agisse d'une manière analogue sur l'aldol éthylpropylique, en le dédoublant en partie et en le résinifiant, ce qui expliquerait les faibles rendements en glycol. Si on a trouvé que de faibles quantités de ces corps, cela peut fort bien tenir à ce que ces alcools — même les termes supérieurs — bouillent relativement bas et par suite ont été entraînés en grande partie dans la trompe lors de la distillation sous un bon vide. L'aldol résinifié, très soluble dans l'eau, serait resté en grande partie dans ce dissolvant. L'échec trouverait ainsi une explication admissible.

Diacétate :



Il a été préparé comme les éthers acétiques précédents. C'est un liquide mobile et incolore, distillant à 113-114° sous 10 millimètres.

Analyse :

Matière employée.	0 gr. 3500
Acide carbonique	0 gr. 8030
Eau	0 gr. 2982

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²² O ⁴
C.	62,57	62,60
H	9,46	9,56

CONCLUSIONS

En résumé :

I. — J'ai indiqué une nouvelle méthode de préparation de l'aldol éthylpropylique et de l'aldéhyde tiglique. Cette méthode est beaucoup plus avantageuse pour la préparation de l'aldol et plus rapide que toutes celles antérieurement connues. Elle est, d'ailleurs, susceptible d'une certaine généralisation.

II. — J'ai étudié l'action de l'aldéhyde tiglique sur quelques composés organomagnésiens et j'ai obtenu les alcools secondaires β -éthyléniques prévus par la théorie, qui, dérivant d'une même chaîne, constituent tous des liquides incolores, mobiles, odorants et qui présentent une gradation régulière dans les points d'ébullition. De plus, les constantes physiques concordent avec la théorie.

Ce sont :

- 1° Le Méthyl-3 pentène-2 ol-4 ;
- 2° Le Méthyl-3 hexène-2 ol-4 ;
- 3° Le Méthyl-3 heptène-2 ol-4 ;

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE : PRÉPARATION DES MATIÈRES PRE-	
MIÈRES	17
Préparation du propanal.	17
Préparation de l'aldéhyde tiglique	20 et 31
Préparation de l'aldol éthylpropylique	22

DEUXIÈME PARTIE : ACTION DE L'ALDÉHYDE TIGLIQUE SUR	
LES ORGANO-MAGNÉSIENS	35

CHAPITRE PREMIER. — <i>Préparation générale des al-</i>	
<i>cools</i>	35
Méthyl-3 pentène-2 ol-4.	38
Ether acétique	39
Ether chlorhydrique	40
Méthyl-3 pentanetriol-2-3-4	42
Ether triacétique	46
Méthyl-3 hexène-2 ol-4	47
Ether acétique	48
Ether chlorhydrique	49
Méthyl-3 hexanetriol-2-3-4.	49
Ether triacétique	50
Méthyl-3 heptène-2 ol-4.	51
Ether acétique	52
Ether chlorhydrique	53
Diméthyl-3-5 hexène-2 ol-4.	53
Ether acétique	55
Ether chlorhydrique	55

Diméthyl-3-6 heptène-2 ol-4	56
Ether acétique	57
Ether chlorhydrique	58
Diméthyl-3-7 octène-2 ol-4	59
Ether acétique	60
Ether chlorhydrique	60
CHAPITRE II. — <i>Sur quelques hydrocarbures diéthyl-</i>	
<i>léniques</i>	62
Méthyl-3 pentadiène-2-4	67
Tétrabromure	69
Dibromhydrate	71
Méthyl-3 hexadiène-2-4	72
Tétrabromure	75
Dibromhydrate	75
Méthyl-3 heptadiène-2-4	76
Tétrabromure	78
Dibromhydrate	78
Diméthyl-3-5 hexadiène-2-4	79
Dibromhydrate	80
Diméthyl-3-6 heptadiène-2-4	81
Dibromhydrate	85
Diméthyl-3-7 octadiène-2-4	85
Dibromhydrate	87

TROISIÈME PARTIE : ACTION DE L'ALDOL ÉTHYLPROPIQUE

SUR LES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS	89
Méthyl-3 pentanediol-2-4	92
Diacétate	99
Méthyl-3 hexanediol-2-4	99
Diacétate	100
Méthyl-3 heptanediol-2-4	101
Diacétate	104
CONCLUSIONS	105

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Dissociation.

Lu et accepté :

Les Membres du Jury,

PH. BARBIER,

LOCQUIN,

F. COUTURIER.

Vu et approuvé :

Le Doyen

de la Faculté des Sciences,

C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 19 Février 1910,

Le Recteur,

P. JOUBIN.

